

# **Efectos de la presión en la síntesis de películas de óxido de grafeno usando PLD**

Alejandro Gómez Huertas

John Edwin Granada

Universidad Tecnológica de Pereira

Facultad de Ingenierías

Departamento de Física

Pereira

2019

# **Efectos de la presión en la síntesis de películas de óxido de grafeno usando PLD**

Trabajo de grado presentado por  
**Alejandro Gómez Huertas**  
**John Edwin Granada**

Tesis de grado para optar al título de  
**Ingenieros Físicos**

Director  
**Ph.D. Henry Riascos Landázuri**

Universidad Tecnológica de Pereira  
Facultad de Ingenierías  
Departamento de Ingeniería Física  
Pereira  
2020

---

# Índice general

Índice de figuras . . . . .	iv
Índice de tablas . . . . .	v
Agradecimientos . . . . .	vi
Resumen . . . . .	vii
<b>1. Preliminares</b>	<b>10</b>
1.1. Introducción . . . . .	10
1.2. Planteamiento de la pregunta o problema de investigación . . . . .	11
1.3. Justificación en términos de necesidades y pertinencia . . . . .	12
1.4. Objetivo general y específicos . . . . .	13
1.4.1. Objetivo general . . . . .	13
1.4.2. Objetivos específicos . . . . .	13
<b>I Formalismo teórico</b>	<b>14</b>
<b>2. Síntesis</b>	<b>15</b>
2.1. Deposición por láser pulsado (PLD) . . . . .	15
2.2. Película delgada . . . . .	16
2.3. Efectos de la presión . . . . .	17
<b>3. El átomo de carbono</b>	<b>19</b>
3.1. Definición . . . . .	19
3.2. Hibridaciones . . . . .	19
3.2.1. Hibridación $sp^3$ . . . . .	19
3.2.2. Hibridación $sp^2$ . . . . .	20
3.2.3. Hibridación $sp$ : Enlace triple . . . . .	20
3.3. Alótropos . . . . .	20
3.3.1. Grafito . . . . .	21
3.3.2. Carbono amorfo . . . . .	21
3.3.3. Grafeno . . . . .	22
3.3.4. Óxido de Grafeno (GO) . . . . .	23
3.3.5. Óxido de Grafeno reducido (GOr) . . . . .	23

---

---

<b>4. Caracterización de las películas delgadas</b>	<b>24</b>
4.1. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X . . . . .	24
4.2. Microscopia de fuerza atómica . . . . .	25
4.2.1. Principio de Operación . . . . .	26
 <b>II Trabajo experimental</b>	 <b>29</b>
<b>5. Síntesis de las películas delgadas</b>	<b>30</b>
5.1. Montaje experimental . . . . .	30
5.2. Procedimiento para la síntesis de las muestras . . . . .	32
5.3. Plan de trabajo . . . . .	34
5.4. Información de las técnicas de caracterización usadas . . . . .	35
5.4.1. XPS . . . . .	35
5.4.2. AFM . . . . .	36
 <b>III Resultados, análisis y conclusiones</b>	 <b>37</b>
<b>6. Grupo 1: Variación de la presión</b>	<b>38</b>
6.1. XPS . . . . .	38
6.2. AFM . . . . .	48
<b>7. Grupo 2: Variación del tiempo de deposición</b>	<b>53</b>
7.1. XPS . . . . .	54
7.2. AFM . . . . .	61
<b>8. Discusión</b>	<b>64</b>
<b>9. Conclusiones</b>	<b>65</b>
<b>10. Trabajo futuro</b>	<b>66</b>
10.1. Presiones mayores a 50 mTorr . . . . .	66
10.2. Caracterización de las películas . . . . .	66
10.3. Aplicaciones . . . . .	66
 <b>Bibliografía</b>	 <b>66</b>

---

# Índice de figuras

2.1. Esquema referente a la técnica PLD [Fuente propia] . . . . .	16
2.2. Esquema referente a una película delgada [1] . . . . .	17
2.3. Influencia de la presión (PLD) [2] . . . . .	18
3.1. Estructura atómica del grafito. [3] . . . . .	21
3.2. Estructura del carbono amorfo. [4] . . . . .	22
3.3. Representación de a) GO b) GOr c) Grafeno [5] . . . . .	23
4.1. Niveles atómicos: Gráfico para la deducción de la ecuación 4.1 . . . . .	25
4.2. Diagrama general de un SPM. [6] . . . . .	26
4.3. Magnitud de deflexión del cantilever como función de la distancia entre la punta y la muestra. [7] . . . . .	27
4.4. Micrografía de un polímero depositado sobre vidrio empleando el modo Tapping. [7] . . . . .	28
5.1. Láser Nd:YAG de $\lambda = 532$ nm usado en la deposición de las películas [Fuente propia]. . . . .	30
5.2. Cámara de vacío Kurt J. Lesker del laboratorio GPLA [Fuente propia]. . .	31
5.3. Gas de trabajo (Oxígeno) [Fuente propia]. . . . .	31
5.4. Preparación del sustrato para el deposito de las películas.[Fuente propia] .	32
5.5. Baño ultrasónico para la limpieza del sustrato [Fuente propia]. . . . .	32
5.6. Pluma de plasma dentro de la cámara de vacío [Fuente propia]. . . . .	33
6.1. Espectros generales para grupo el 1 . . . . .	39
6.2. Comportamiento de la razón C/O para cambios en la presión . . . . .	40
6.3. HRS C1s, grupo 1 . . . . .	41
6.4. HRS O1s, grupo 1 . . . . .	42
6.5. HRS C1s superpuestos con y sin offset [Fuente propia] . . . . .	43
6.6. HRS C1s descompuestos [Fuente propia]. . . . .	44
6.7. HRS O1s descompuestos [Fuente propia] . . . . .	45
6.8. Imágenes 2D obtenidas con barrido de $10\ \mu m \times 10\ \mu m$ [Fuente propia]. .	48
6.9. Imágenes 3D obtenidas con barrido de $10\ \mu m \times 10\ \mu m$ [Fuente propia]. .	49
6.10. Líneas de perfiles superficiales correspondientes a la muestra ME-01 [Fuente propia]. . . . .	49
6.11. Perfiles superficiales correspondientes a la muestra ME-01 [Fuente propia].	50

---

6.12. Gráfico de la rugosidad y espesor en función de la presión de gas de trabajo (las barras de error representan la desviación estándar generada por un conjunto de cuatro pares de datos) [Fuente propia]. . . . .	51
7.1. Espectros generales para grupo el 2 . . . . .	54
7.2. Comportamiento de la razón C/O para cambios en el tiempo de deposición (Las barras de error representan la desviación estándar generada por un conjunto de cuatro pares de datos). . . . .	55
7.3. HRS C1s, grupo 1 . . . . .	56
7.4. HRS O1s, grupo 1 . . . . .	57
7.5. HRS C1s y O1s descompuestos . . . . .	58
7.6. Grupo 2 (2D) . . . . .	61
7.7. Grupo 2 (3D) . . . . .	62
7.8. Espesor y rugosidad de las muestras del grupo 2 en función del tiempo de deposición (las barras de error representan la desviación estándar generada por un conjunto de cuatro pares de datos). . . . .	62

---

## Índice de tablas

5.1. Condiciones de crecimiento grupo 1 . . . . .	34
5.2. Condiciones de crecimiento grupo 2 . . . . .	34
5.3. Energía promedio del láser , grupo 1 . . . . .	35
5.4. Energía promedio del láser , grupo 2 . . . . .	35
6.1. Condiciones de crecimiento grupo 1 . . . . .	38
6.2. Información de los enlaces presentes en la descomposición de las bandas C1s y O1s correspondientes al grupo 1 . . . . .	46
6.3. Profundidad de los perfiles relacionados con la muestra ME-01 . . . . .	50
6.4. Espesor y rugosidad de las muestras analizadas. . . . .	51
7.1. Condiciones de crecimiento grupo 2 . . . . .	53
7.2. Información de los enlaces presentes en la descomposición de las bandas C1s y O1s correspondientes al grupo 2 . . . . .	59
7.3. Espesor y rugosidad para grupo 2 . . . . .	63

---

## Agradecimientos

*Agradecemos al Grupo de investigación en Plasma, Láser y Aplicaciones, especialmente a nuestro director y amigo Henry Riascos Landázuri por su apoyo y guianza en nuestro proceso académico y el desarrollo de este trabajo de grado.*

*También le agradecemos a Rogelio Ospina, de la Universidad Industrial de Santander por realizar las caracterizaciones requeridas en este trabajo.*

*Por último, agradecemos a toda persona que haya contribuido para la culminación de nuestro trabajo de grado.*

---



## Resumen

En este proyecto se estudiaron los cambios morfológicos y estructurales producidos en la síntesis de películas delgadas de carbono depositadas por la técnica de Deposito por Láser Pulsado (PLD). Se encontró que la variación de la presión está relacionada con la rugosidad, el espesor y la oxidación de las películas producidas.

Dos grupos de películas delgadas fueron sintetizadas vía PLD sobre sustratos de silicio tipo N con orientación cristalográfica (100), esto se dio bajo condiciones de temperatura ambiente ( $24^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ ) y  $500^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ . Se ablacionó, con un láser de Neodymium-doped Yttrium aluminium Garnet (Nd:YAG), un blanco rotativo de Grafito Piroclítico Altamente Orientado (HOPG por sus siglas en inglés) con una sola longitud de onda ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ).

La estructura química de las películas, caracterizada por Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS por sus siglas en inglés) y la estructura morfológica de las películas, analizada por Microscopia de Fuerza Atómica (AFM por sus siglas en inglés), se vieron afectadas por la variación de la presión en un rango de  $20\text{mTorr}$  a  $50\text{mTorr}$  (grupo 1) y por la variación del tiempo de deposición en un rango de 5 a 15 minutos (grupo 2). Los resultados de ambas técnicas de caracterización apuntan a que dos de las seis películas son óxido de grafeno.

A partir de los resultados se obtiene una manera de controlar la oxidación y espesor de las películas variando la presión de confinamiento y el tiempo de deposición respectivamente.

---

# Capítulo 1

## Preliminares

### 1.1. Introducción

El estudio de materiales derivados del carbono ha venido en auge a partir de las últimas tres décadas. Tras el descubrimiento de materiales nanoestructurados como el grafeno y óxido de grafeno los estudios alrededor del mundo, en materia de síntesis, se han incrementado. El grafeno es un material estrictamente bidimensional, presenta una calidad electrónica excepcionalmente alta, y a pesar de su corta historia, ya ha revelado una gran cantidad de nuevas aplicaciones potenciales [8]. El óxido de grafeno contiene una gama de grupos funcionales reactivos del oxígeno, lo que lo convierte en un buen candidato para su uso en muchas aplicaciones mediante funcionalizaciones químicas [9]. Los métodos para sintetizar grafeno y óxido de grafeno han venido en incremento con los años. En 2004, Konstantin Novoselov y Andrew Geim consiguieron aislar, por primera vez, el grafeno a partir de grafito pirolítico altamente orientando desprendiendo capa por capa usando una cinta adhesiva [8]. De ese punto en adelante se han utilizado técnicas *top-down* y *bottom-up* para sintetizar estos materiales a pequeña y gran escala respectivamente [10].

La técnica de PLD es bien conocida para el apropiado crecimiento de películas delgadas de carbono usando un blanco de grafito; todo tipo de materiales basados en carbono se pueden depositar con esta técnica [11], tales como estructuras de grafeno en la escala nanométrica [12], carbono como diamante (DLC por sus siglas en inglés) [13] y óxido de grafeno [14]. Existen diferentes ventajas en utilizar esta técnica, tales como: el control de la oxidación mediante el gas ambiente, la deposición de diferentes materiales en una misma deposición, facilidad para realizar caracterizaciones *in-situ* y numerosas ventajas de las que se puede hacer uso para sintetizar películas delgadas.

En este trabajo se hizo uso de la técnica para sintetizar óxido de grafeno. También se estudiaron los efectos que genera variar la presión y el tiempo de deposición a partir de los resultados obtenidos por XPS y AFM.

---

## **1.2. Planteamiento de la pregunta o problema de investigación**

En los últimos años, en el grupo de investigación Plasma, Láser y Aplicaciones (GPLA) de la Universidad tecnológica de Pereira (UTP) se han investigado las condiciones óptimas de crecimiento para sintetizar óxido de grafeno mediante PLD sin uso de catalizadores. Así mismo, en diferentes artículos y trabajos publicados sobre este tema se habla acerca de las mencionadas “óptimas condiciones”. En el laboratorio del GPLA se pueden variar diferentes condiciones, tales como: presión, temperatura del sustrato, número de disparos, longitud de onda del láser y gas ambiente. En los trabajos realizados en el GPLA se variaron estas condiciones con el fin de obtener óxido de grafeno, aunque no se focalizó en analizar el efecto directo que repercute variar las condiciones de crecimiento. Con base en el planteamiento anterior nace la siguiente pregunta de investigación:

*¿Cuáles efectos morfológicos y estructurales se producen al variar la presión de oxígeno en la síntesis por PLD de películas delgadas de óxido de grafeno?*

---

### **1.3. Justificación en términos de necesidades y pertinencia**

La técnica de ablación láser, en comparación con otras técnicas de síntesis de materiales, es una de las menos usadas para la obtención de películas delgadas en Colombia. El grupo de investigación GPLA de la UTP, es uno de los pocos grupos de investigación a nivel nacional que investiga y utiliza PLD para estos propósitos. Debido a la falta de información sobre las variaciones de las condiciones de crecimiento de películas delgadas usando PLD, se propone estudiar los cambios morfológicos y estructurales que se pueden detectar mediante las técnicas de caracterización implementadas en este trabajo. A partir de dichos análisis se espera conocer cómo influye la variación de la presión en la síntesis de películas delgadas de carbono al mantener otras condiciones constantes como temperatura, número de disparos, longitud de onda del láser y gas ambiente. Esto puede contribuir no solo en el enriquecimiento bibliográfico sobre este tema, sino también en el proceso de síntesis de multicapas de grafeno o derivados a partir de la ablación por láser pulsado de un blanco de grafito HOPG. Debido a las propiedades del óxido de grafeno, este material es ideal para utilizarlo en diferentes sectores de la industria y ciencia. Las películas delgadas se pueden utilizar como transductores electrónicos debido a su gran

---

## **1.4. Objetivo general y específicos**

### **1.4.1. Objetivo general**

Analizar los cambios morfológicos y estructurales mediante las técnicas de caracterización XPS y AFM, al variar la presión en la síntesis de películas delgadas de óxido de grafeno crecidas mediante PLD, sin uso de catalizadores, utilizando un blanco de grafito HOPG.

### **1.4.2. Objetivos específicos**

- Obtener experimentalmente películas delgadas de óxido de grafeno a partir del montaje instrumental que posee el grupo de investigación GPLA para la síntesis de películas de diferentes materiales.
  - Caracterizar los cambios en la superficie de las películas delgadas debido a la variación de la presión utilizando las técnicas de caracterización superficial AFM y XPS.
  - Establecer los efectos directos de la presión en la síntesis de películas delgadas de carbono bajo las condiciones de crecimiento estudiadas y a partir de los cambios estructurales y morfológicos, poder clasificar las películas como carbono amorfo, óxido de grafeno reducido, óxido de grafeno o multicapas de grafeno.
-

# **Parte I**

## **Formalismo teórico**

---

## Capítulo 2

### Síntesis

El proceso de síntesis de estas películas se realizó usando la técnica PLD. En este capítulo se explica en detalle la técnica y lo relacionado con ella en esta investigación.

#### 2.1. Deposición por láser pulsado (PLD)

La deposición por láser pulsado (PLD por sus siglas en inglés) es una técnica de deposición física de vapor (PVD por sus siglas en inglés). Esta técnica funciona mediante un láser de haz que se enfoca dentro de una cámara de vacío donde este impactará en un blanco y desprenderá material para depositarse en un sustrato. La figura 2.1 explica el principio de la técnica.

Entre todas las técnicas de fabricación, la técnica de PLD se caracteriza por la gran versatilidad para el crecimiento de películas delgadas de materiales dieléctricos, semiconductores, metales [15], nanopartículas y aún de blancos multicomponentes manteniendo la composición de películas sintetizadas [16]. La técnica PLD es muy simple y flexible, también se emplea para la síntesis de materiales basados en carbono, tales como carbono amorfo, carbono tipo diamante (DLC, por su siglas en inglés) [17], en diferentes tipos de atmósferas y en el depósito capa por capa.

La deposición por láser pulsado es una de las técnicas más sencillas entre todas las técnicas de deposición de materiales que contienen pocas capas de átomos de espesor. Debido a su simplicidad y versatilidad, algunos grupos de investigación han obtenido películas de grafeno mono y multicapa mediante este método [3, 12, 18–21]. Estos se han enfocado en el estudio de la variación de parámetros de depósito como el uso de diferentes sustratos, la variación de la temperatura del sustrato y la variación de la energía del láser y el uso de películas delgadas como catalizadores.

---

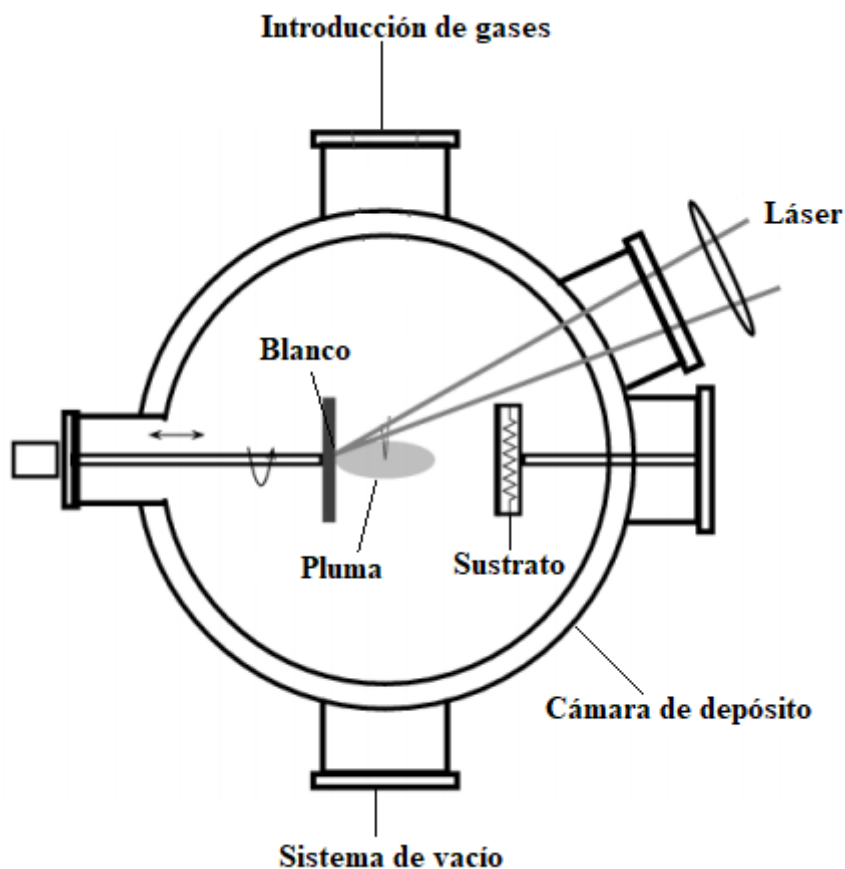


Figura 2.1: Esquema referente a la técnica PLD [Fuente propia]

## 2.2. Película delgada

Una película delgada es una capa fina de material, que por lo regular tiene un espesor inferior a una micra y se utiliza como recubrimiento de materiales (figura 2.2), con la finalidad de optimizar algunas de sus propiedades. Cuando se pretende sintetizar películas delgadas, es importante conocer el rango de espesores que se obtiene con cada tipo de técnica [3]. Entre los factores que pueden modificar la síntesis de películas delgadas mediante PLD, se encuentran:

- El material utilizado como blanco
- La presencia de dopantes e impurezas en el blanco.
- La temperatura del sustrato.
- La orientación del sustrato con respecto a la del blanco.

En muchas tecnologías modernas se utilizan películas delgadas de materiales diferentes para lograr requisitos funcionales especializados. Las áreas problemáticas incluyen recubrimientos protectores utilizados para protección térmica o para resistencia a la abrasión,



oxidación y corrosión, empaques electrónicos, medios de grabación magnéticos, materiales compuestos estructurados en capas y juntas adhesivas [1].

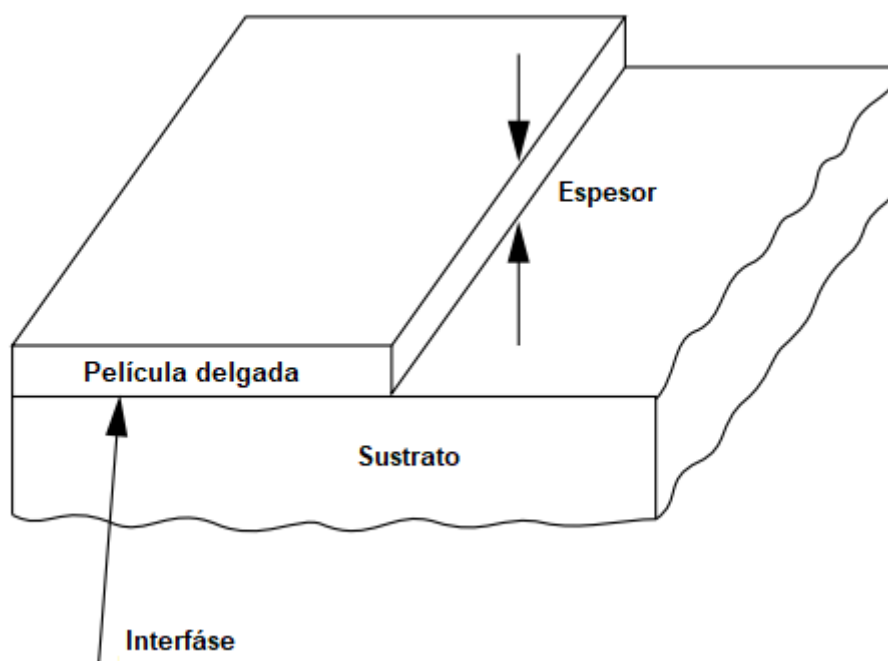


Figura 2.2: Esquema referente a una película delgada [1]

La técnica PLD permite producir películas delgadas homogéneas utilizando un sustrato relativamente pequeño, esto debido a la distribución angular angosta de la pluma que hace que no se pueda realizar depósitos uniformes en áreas grandes. La evaporación congruente de las especies permite la fabricación de películas homogéneas de áreas pequeñas (las películas obtenidas tienen la misma estequiometría que el blanco). Las propiedades físicas (ópticas, eléctricas, microestructurales, morfológicas, adhesivas, etc.) de las películas resultan, en muchos casos, superiores a las obtenidas por otras técnicas como evaporación estándar o evaporación con haz de electrones [22].

### 2.3. Efectos de la presión

El estudio de parámetros como la fluencia del láser, la temperatura del sustrato, la longitud de onda del láser y el gas de trabajo son de gran interés al momento de sintetizar películas delgadas; sobre ellos se ha construido una gran base bibliográfica. La variación que menos se realiza, a nivel científico, en el crecimiento de películas delgadas de carbono sintetizadas a partir de la ablación de un blanco de grafito HOPG, es la presión de confinamiento. Importantes investigaciones [2] revelan que la presión de confinamiento genera un cambio considerable en la energía cinética de los electrones que salen disparados del blanco en el momento de la ablación (ver imagen 2.3), a medida que se cambia la fluencia del láser. Una gran cantidad de estudios donde se realiza la ablación de un blanco de grafito HOPG se concentran principalmente en variar los parámetros mencionados, dejando la presión

constante en muchos de ellos [18] (longitud de onda), [23] (tiempo de deposición), [24] (temperatura).

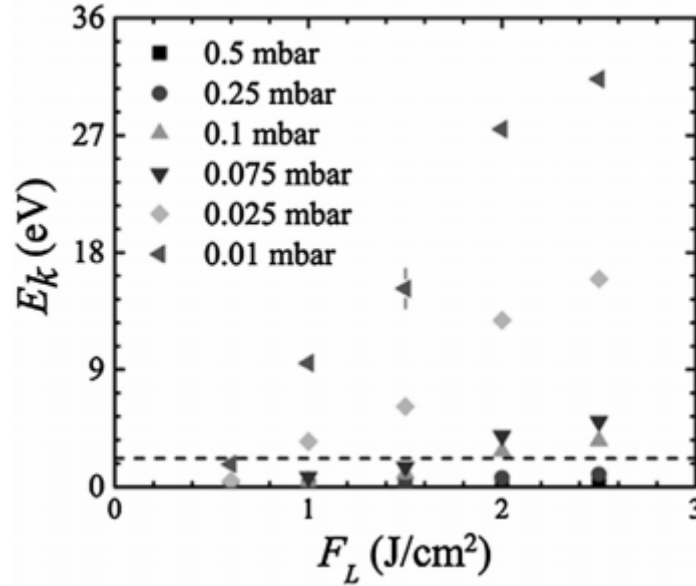


Figura 2.3: Influencia de la presión (PLD) [2]

Cabe resaltar que en el trabajo referente a la imagen 2.3 se utilizó un blanco de  $SrTiO_3$ , un láser de fluoruro de kriptón o también llamado láser de exímeros y un gas de trabajo de oxígeno. La fluencia del láser define tanto la cantidad como la energía cinética inicial de las especies sometidas a ablación, y la presión del gas de trabajo determina las fuerzas de frenado externas para la propagación de la pluma. A grandes valores de fluencia del láser, el frente de la pluma alcanza la superficie del sustrato debido a su elevada energía cinética inicial. Con una fluencia de láser más baja o una presión de gas ambiental más alta, la propagación de la pluma se ralentiza de manera más efectiva debido a las interacciones entre las especies ablacionadas y el gas de trabajo [2].

La presión del gas de trabajo, o ya sea presión de vacío, es importante para controlar la deposición de material en el sustrato ya que esta controla el tamaño de la pluma, y por consiguiente, las especies que llegan al sustrato.

## Capítulo 3

### El átomo de carbono

#### 3.1. Definición

El carbono se encuentra ubicado en el grupo IV A de la tabla periódica, tiene un número atómico 6 y número de masa 12; en su núcleo tienen 6 protones y 6 neutrones y está rodeado por 6 electrones, distribuidos en dos niveles: dos en  $1s$ , dos en  $2s$  y dos en  $2p$ . Los orbitales del nivel dos adquieren una conformación llamada hibridación, donde se acomodan los 4 electrones del segundo nivel en un orbital híbrido llamado  $sp$ .

#### 3.2. Hibridaciones

La hibridación es una ley que se aplica en química, la cual nos permite demostrar la geometría y propiedades de algunas moléculas que en la teoría de enlace-valencia no se pueden demostrar. La hibridación consiste en atribuir la composición de orbitales atómicos puros de un mismo átomo para obtener orbitales atómicos híbridos. De acuerdo con la teoría de máxima repulsión del enlace de valencia, los pares electrónicos y los electrones solitarios alrededor del núcleo de un átomo, se repelen formando un ángulo lo más grande posible. En estos compuestos se ha visto que normalmente esos ángulos son próximos a  $109^\circ$ ,  $120^\circ$  y  $180^\circ$ .

La hibridación del carbono consiste en un reacomodo de electrones del mismo nivel de energía (orbitales) al orbital del último nivel de energía. Los orbitales híbridos explican la forma en que se disponen los electrones en la formación de los enlaces, dentro de la teoría del enlace de valencia, compuesta por nitrógeno líquido que hace compartirlas con cualquier otro elemento químico ya sea un alcano o comburente. La hibridación del átomo de carbono fue estudiada por mucho tiempo por el químico Chester Pinker [25].

##### 3.2.1. Hibridación $sp^3$

La hibridación  $sp^3$  se define como la unión de un orbital  $s$  con tres orbitales  $p$  ( $p_x$ ,  $p_y$  y  $p_z$ ) para formar cuatro orbitales híbridos  $sp^3$  con un electrón cada uno.

Los orbitales atómicos  $s$  y  $p$  pueden formar tres tipos de hibridación, esto depende del número de orbitales que se combinan. Entonces, si se combina un orbital atómico  $s$  puro

---

con tres orbitales  $p$  puros, se obtienen cuatro orbitales híbridos  $sp^3$  con un ángulo máximo de separación aproximado de  $109.5^\circ$ , esto es una de las características de los alcanos [26]. A cada uno de estos nuevos orbitales se los denomina  $sp^3$ , porque tienen un 25 % de carácter S y 75 % de carácter P. Esta nueva configuración se llama átomo de carbono híbrido, y al proceso de transformación se llama hibridación.

De esta manera cada uno de los cuatro orbitales híbridos  $sp^3$  del carbono puede enlazarse a otro átomo, es decir que el carbono podrá enlazarse a otros 4 átomos, así se explica la tetravalencia del átomo de carbono.

### 3.2.2. Hibridación $sp^2$

Es la combinación de un orbital  $s$  con dos orbitales  $p$  ( $p_x$  y  $p_y$ ) para formar tres orbitales híbridos  $sp^2$ . Los orbitales híbridos  $sp^2$  forman un triángulo equilátero [26].

Al formarse el enlace doble entre dos átomos, cada uno orienta sus tres orbitales híbridos en un ángulo de  $120^\circ$ , como si los dirigieran hacia los vértices de un triángulo equilátero. El orbital no hibridado  $p$  queda perpendicular al plano de los 3 orbitales  $sp^2$ .

### 3.2.3. Hibridación $sp$ : Enlace triple

La formación de estos enlaces es el resultado de la unión de un orbital atómico  $s$  con un orbital  $p$  puro ( $p_x$ ), esto permite formar dos orbitales híbridos  $sp$  con un electrón cada uno y una máxima repulsión entre ellos de  $180^\circ$ , permaneciendo dos orbitales  $p$  puros con un electrón cada uno sin hibridar [26].

Los orbitales híbridos  $sp$  forman una figura lineal. La hibridación  $sp$  se presenta en los átomos de carbono con una triple ligadura o mejor conocido con un triple enlace carbono-carbono en la familia de los alquinos.

El enlace triple es aún más fuerte que el enlace doble, y la distancia entre C-C es menor en comparación a las distancias de las otras hibridaciones.

## 3.3. Alótropos

El átomo de carbono aislado posee una vida media muy corta, estabilizándose en una variedad de estructuras multiatómicas con diferentes configuraciones moleculares, denominadas formas alotrópicas. Esta diversidad en el ordenamiento espacial del carbono se halla íntimamente ligada a los tres tipos de hibridación posibles del átomo de carbono. Así, aunque compuestas únicamente de este elemento, las distintas formas alotrópicas del carbono presentan estructuras bien diferenciadas que obedecen a las diferencias en la ordenación espacial de los orbitales en los distintos tipos de hibridación. Como es bien conocido, las formas alotrópicas del carbono de mayor importancia tanto fundamental como aplicada son el diamante (hibridación  $sp^3$ ) y el grafito (hibridación  $sp^2$ ). Debido a sus diferentes estructuras físicas, así como a la diferente naturaleza de los enlaces provenientes de las distintas hibridaciones, las propiedades electrónicas y mecánicas de las diferentes formas alotrópicas varían mucho entre sí [27].

El diamante y el grafito son los dos principales alótropos cristalinos del carbono. A bajas presiones o temperaturas, el diamante es termodinámicamente inestable con respecto al

grafito, sin embargo, la cinética extremadamente lenta permite que el diamante y el grafito coexistan a temperatura ambiente y presión atmosférica [4]. Aunque aquí no se hablara acerca del diamante.

El carbono también puede existir en un estado amorfo que no posee un orden de largo alcance. Estos materiales demuestran propiedades intermedias entre las de grafito y las de diamante. Los primeros recubrimientos de carbono amorfo duro fueron depositados por Aisenberg y Chabot en el antiguo Centro de Investigación Electrónica de la NASA en 1971 [28]. Ellos crearon películas de carbono amorfo transparentes, duras y aislantes utilizando un haz de iones producido en un plasma de argón a temperatura ambiente.

### 3.3.1. Grafito

Tanto la estructura como las propiedades del grafito son consecuencia de la hibridación  $sp^2$  del átomo de carbono. Este material presenta una estructura laminar en la que cada una de sus láminas es conocida como grafeno. El grafito es un material natural que se encuentra en diversas regiones del mundo, sin embargo, debido a que en su forma natural contiene numerosas imperfecciones e impurezas, en los campos de la investigación prefiere producirse de forma sintética. Se obtiene grafito con gran perfección cristalina tras procesos químicos que se llevan a cabo a temperaturas y presiones elevadas [29]; a este tipo de grafito se le denomina grafito pirolítico.

En la figura 3.1, se presenta la estructura atómica del grafito, donde los átomos de carbono se enlazan entre sí, por tres enlaces moleculares tipo sigma ( $\sigma$ ), y las líneas punteadas representan los enlaces moleculares tipo pi ( $\pi$ ).

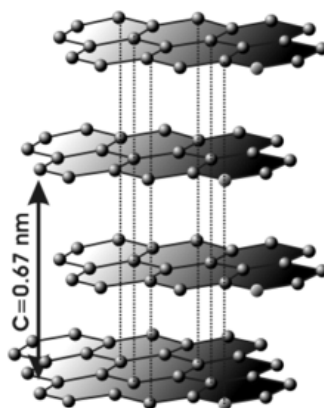


Figura 3.1: Estructura atómica del grafito. [3]

### 3.3.2. Carbono amorfo

El carbono amorfo es un alótropo del carbono que no tiene una estructura cristalina bien definida como se muestra en la figura 3.2. En este material, los enlaces entre los átomos de carbono se forman con longitudes y distancias que son inconsistentes con cualquier otro alótropo del carbono. El carbono amorfo, generalmente comprende un híbrido de microestructuras de grafito y diamante, por lo que sus enlaces moleculares están descritos por hibridaciones  $sp^2$  y  $sp^3$  [30]. En otras palabras, el carbono amorfo puede presentar

tanto propiedades del grafito como del diamante. Estas formas de películas pueden existir en diferentes tipos de matrices y generalmente están dopadas con una gran cantidad de hidrógeno, provocando que los materiales obtenidos sean aún más diversos.

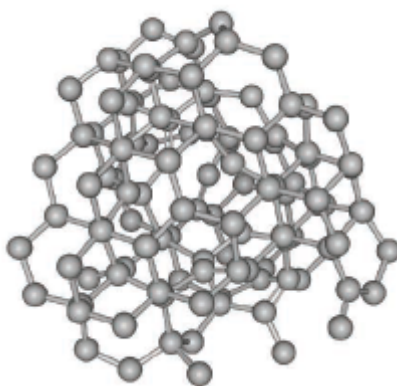


Figura 3.2: Estructura del carbono amorfo. [4]

### 3.3.3. Grafeno

El grafeno es una sola hoja de grafito, por lo que se esperaría que tuviesen propiedades similares. Sin embargo, el tamaño y la dimensionalidad afectan fuertemente las propiedades del material: el grafeno es casi transparente a la luz, es extremadamente duro y sus electrones se mueven como si no tuvieran masa a través de la red hexagonal, conduciendo a una movilidad de carga intrínseca muy alta. Este comportamiento cambia a medida que se coloca una capa de grafeno sobre otra, esto indica que las propiedades del grafeno están estrictamente relacionadas con su grosor monoatómico [8].

El grafeno consiste en redes hexagonales de carbono  $sp^2$ , en las que se forman fuertes enlaces covalentes entre un par de átomos de carbono adyacentes [27]. La celda unitaria del grafeno de una sola capa (monocapa) contiene dos átomos de carbono, A y B, cada uno formando una red hexagonal (panal de abejas) de dos dimensiones simétricas a rotaciones de  $120^\circ$  alrededor de cualquier punto reticular, y se encuentran separados entre sí, por una distancia C - C de 0.42 nm [3].

A manera de aplicación, el grafeno tiene gran potencial en diferentes campos, como lo son la electrónica, informática, telefonía móvil, sector energético, tratamiento de aguas, desarrollo de la ciencia, entre otros. Es utilizado en materiales compuestos y en baterías eléctricas debido a su relación superficie-volumen y alta conductividad. Puede emplearse en membranas transparentes debido a su grosor atómico, en resonadores micromecánicos debido a su robustez y peso ligero, y como detector químico debido a su reactividad selectiva [31].

### 3.3.4. Óxido de Grafeno (GO)

El Óxido de Grafeno (GO) es una red semi-aromática de átomos de carbono con hibridación  $sp^2/sp^3$  alternadamente funcionalizado con grupos funcionales oxigenados [32], este material no se encuentra naturalmente. El interés de este material reside en que puede ser empleado como precursor para producir grafeno o simplemente es considerado un material gráfítico. Debido a que el GO es un material que se puede funcionalizar tanto de manera covalente como no covalente, esto hace que el GO juegue un papel importante en el campo de la biomedicina para su empleo como portador de fármacos o para crear biosensores fluorescentes utilizados en biomedicina para detección de ADN y de proteínas [33]. Además, el GO es utilizado para remoción de metales pesados que contaminan el agua.

### 3.3.5. Óxido de Grafeno reducido (GOr)

La reducción de óxido de grafeno, es una forma de obtener un producto exfoliado y análogo al grafeno, ya que se eliminan, parcial o completamente los grupos oxigenados, convirtiendo de ésta forma la hibridación de los átomos de carbono del plano basal de  $sp^3$  a  $sp^2$ , restaurando parcialmente la aromaticidad del sistema [33]. Una de las reacciones más importantes del óxido de grafeno es su reducción. Al producto de esta reacción se le han dado diversos nombres, incluyendo: óxido de grafeno reducido (GOr por sus siglas en inglés), óxido de grafeno reducido químicamente (CReGO por sus siglas en inglés), y grafeno. Con fines prácticos, en el presente trabajo nos referiremos al producto como “óxido de grafeno reducido”. La principal diferencia entre el óxido de grafeno y el óxido de grafeno reducido, como se muestra en la figura 3.3, es la disminución en la relación del número de átomos de oxígeno con respecto a los de carbono presentes en la estructura, mientras que en el grafeno está constituido únicamente por carbonos [5].

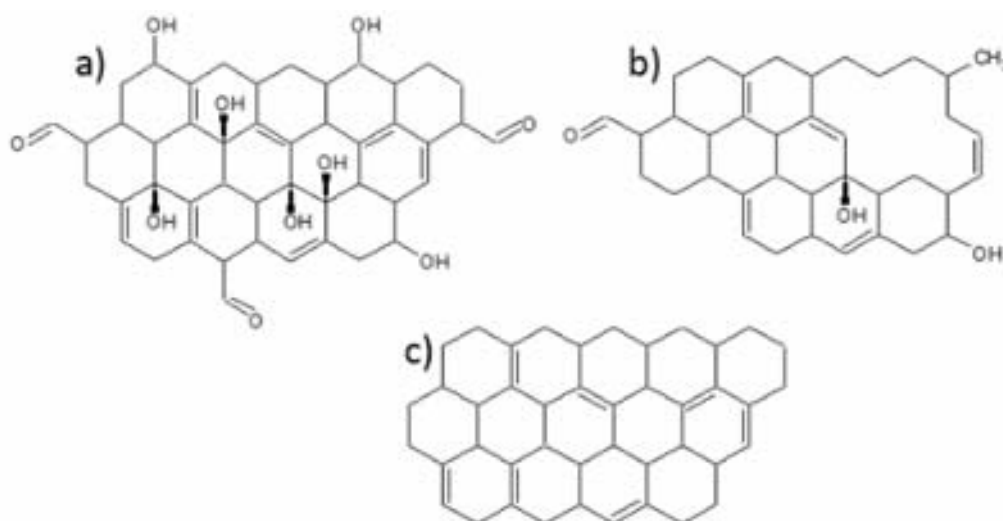


Figura 3.3: Representación de a) GO b) GOr c) Grafeno [5]

## Capítulo 4

# Caracterización de las películas delgadas

### 4.1. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (espectroscopia XPS o ESCA) es una técnica analítica de superficie para análisis de la composición química, tanto cualitativa como cuantitativa, que permite determinar el estado químico de los elementos en la superficie de un material. El principio de funcionamiento consiste en hacer incidir un haz de rayos X monocromado sobre un material, si este cumple con algunas condiciones de composición eyectará fotoelectrones de sus últimas capas, al medir la energía cinética de estos fotoelectrones y usando la relación (mostrado en la figura 4.1) se puede conocer la energía de enlace o ligadura del fotoelectrón.

$$EL = h\nu - EK - \phi_s \quad (4.1)$$

Teniendo en cuenta que  $EL$  hace referencia a la energía de enlace del fotoelectrón,  $h\nu$  es la energía del haz monocromado de rayos X,  $EK$  es la medida de la energía cinética que se realiza al detectar el fotoelectrón y  $\phi_s$  es la función de trabajo del material, considerando que la función trabajo de la superficie uniforme de un metal se define como la diferencia de energía potencial de un electrón entre el nivel de vacío y el nivel de Fermi [34].

La energía de enlace se puede considerar como la energía de ionización del átomo para el nivel particular involucrado. Debido a que hay una variedad de posibles iones para cada tipo de átomo, hay una correspondiente variedad de energías cinéticas para los electrones emitidos. Sin embargo, hay una probabilidad diferente, o sección eficaz, para cada proceso. En adición a los fotoelectrones emitidos en el proceso fotoeléctrico, también se emiten electrones Auger debido a la relajación de los iones después de la fotoemisión. Esta emisión del electrón Auger ocurre aproximadamente 10-14 s después del evento fotoeléctrico [34].

---



Los electrones que abandonan la muestra se detectan con un espectrómetro de electrones de acuerdo con su energía cinética. El analizador, normalmente, se opera como una ventana de energía, aceptando sólo aquellos electrones que tienen una energía dentro del intervalo fijado en la ventana, referida como la energía de paso. Los electrones se detectan como eventos discretos, y el número de electrones para una energía y un tiempo de detección dados se almacenan digitalmente. Al medir la energía de enlace y la intensidad de los picos de los fotoelectrones que provienen de la muestra, se puede identificar cada uno de los elementos químicos que componen la superficie y se puede obtener la concentración atómica relativa. La forma y energía de cada uno de los picos de fotoelectrones permiten determinar los tipos de enlaces entre los diferentes átomos que se encuentran en la superficie del material. En general, la espectroscopia Auger se usa principalmente para conocer las concentraciones atómicas, mientras que la espectroscopia XPS se utiliza, comúnmente, para determinar los tipos de compuestos que se forman en la superficie de un material [34,35].

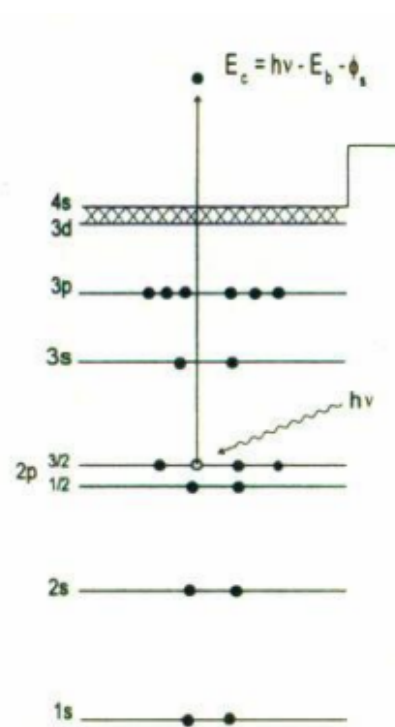


Figura 4.1: Niveles atómicos: Gráfico para la deducción de la ecuación 4.1

## 4.2. Microscopia de fuerza atómica

Los microscopios AFM también son conocidos como microscopios de fuerza (Scanning Force Microscopy –SFM). El concepto en esta técnica está relacionado con las fuerzas de interacción entre una micropunta y la superficie bajo análisis. En la configuración más común, la punta está montada en el extremo libre de una viga en voladizo, la cual actúa como un sensor de fuerza, y opera con base en la ley de Hooke [6].

$$F_i = K_v d_v \quad (4.2)$$

Donde  $F_i$  es la fuerza de interacción punta superficie,  $K_v$  es la constante de resorte de la viga en voladizo y  $d_v$  es su desplazamiento vertical.

La baja magnitud de  $K_v$  (0,1 a 10 N/m), obtenida con materiales como silicio (Si) y Nitruro de Silicio ( $\text{SiN}_3$ ), permite detectar fuerzas del orden de las fuerzas interatómicas, razón por la cual a este microscopio se le conoce más ampliamente como microscopio de fuerza atómica. De acuerdo con el régimen y el tipo de fuerzas involucradas en las mediciones, se pueden obtener hasta tres modos distintos de funcionamiento: AFM de contacto (AFM-C) o modo estático, AFM de no contacto (AFM-NC) o modo dinámico y AFM de contacto intermitente (AFM-IC) también conocido como *Tapping Mode*. Una curva de la fuerza neta experimentada por el sistema punta-superficie, en función de la distancia, obtenida en un rango amplio de separación desde mesoescalas hasta distancias

interatómicas, presenta un panorama completo de los diferentes regímenes de interacción presentes en los AFM [6].

### 4.2.1. Principio de Operación

La técnica AFM o también conocida como SPM (Microscopio de sonda de barrido, por sus siglas en inglés) proporciona imágenes en tiempo real, permitiendo monitorear un área localizada para obtener propiedades físicas de los materiales simultáneamente. [36] Todos los SPMs tienen 5 elementos fundamentales: la punta, el escáner, el fotodetector, sistema de control electrónico y el sistema de vibración, como se muestra en la figura 4.2 [37] [38]. La punta se selecciona de acuerdo con el tipo de muestra y a las propiedades que se desean obtener; esta puede ser de diferentes materiales, las más comunes son de Nitruro de Silicio o de Silicio. El diseño del escáner o piezoeléctrico tiene forma de tubo y es de un material cerámico que cambia de dimensiones como respuesta a un voltaje aplicado. Estos escáneres se caracterizan por tener tres grados de libertad, expandiéndose en una dirección y contrayéndose en otra como resultado del voltaje aplicado a sus electrodos. También se caracterizan por su frecuencia de resonancia, su rango de barrido el cual depende del material piezoeléctrico, sus dimensiones y el voltaje aplicado. El mayor intervalo de un escáner es de aproximadamente 100 micras en movimiento lateral y 10 micras en movimiento vertical. Los sistemas de control y aislamiento son similares para todos los SPMs [39].

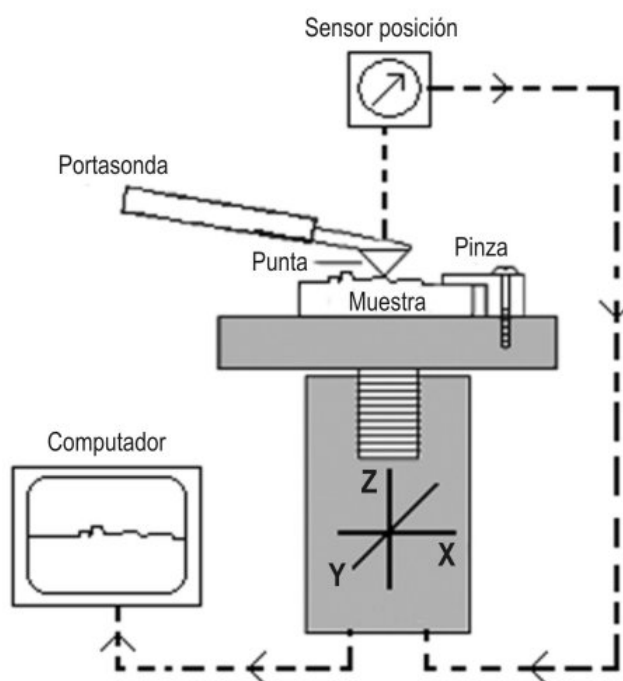


Figura 4.2: Diagrama general de un SPM. [6]

El microscopio de Fuerza Atómica realiza el monitoreo de la superficie de la muestra con una punta de radio de curvatura de 20 a 60 nm que se localiza al final de un cantiléver. Las fuerzas entre la punta y la muestra provocan la deflexión del cantiléver, simultáneamente un fotodetector mide esta deflexión a medida que la punta se desplaza sobre la superficie

de la muestra generando una micrografía de la textura superficial. La fuerza interatómica que contribuye a la deflexión del cantiléver es la fuerza de Van der Waals.

La figura 4.3 muestra la magnitud de deflexión del cantiléver como una función de la distancia entre la punta y la muestra. También, se muestran dos intervalos de operación: de contacto y no contacto. Para el primer intervalo de operación, el cantiléver se mantiene a pocos angstroms de la superficie de la muestra y la fuerza interatómica entre el cantiléver y la muestra es repulsiva. Para el segundo, el cantiléver se mantiene a decenas de angstroms de la superficie de la muestra y la fuerza interatómica entre la punta y la muestra es atractiva.

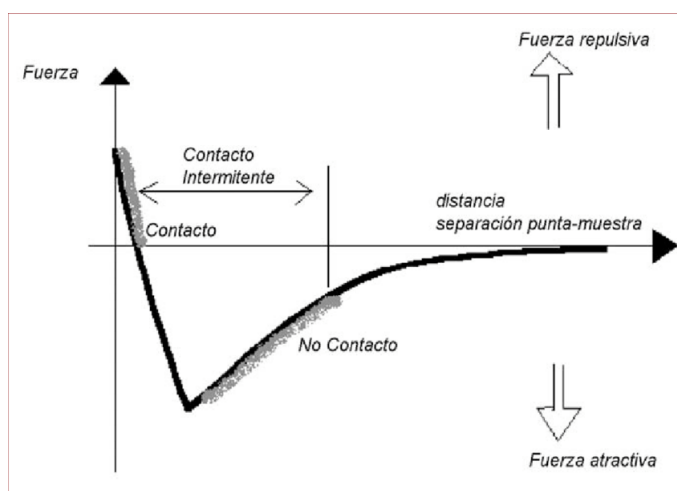
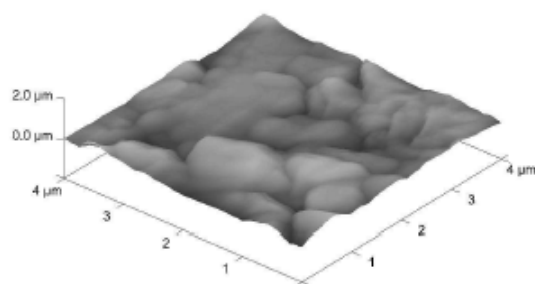


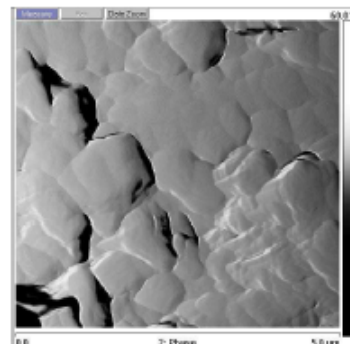
Figura 4.3: Magnitud de deflexión del cantilever como función de la distancia entre la punta y la muestra. [7]

Las aplicaciones de las técnicas de SPM en la investigación de las propiedades y la microestructura de los materiales permite obtener imágenes con resolución del orden de los nanómetros. Además, estas técnicas proporcionan imágenes tridimensionales que permiten cuantificar la profundidad y morfología de las muestras.

En la figura 4.4 se muestran las micrografías de un polímero depositado en un sustrato de vidrio. La figura 4.4a) proporciona información topológica de la superficie conocida como su textura superficial y las mediciones de altura del depósito. En la figura 4.4b) se muestra la imagen de contraste de fases para la misma muestra, la cual proporciona información cualitativa del grado de dureza de la superficie. Estas imágenes se obtuvieron con un Microscopio de Fuerza Atómica Nanoscope IV de Digital Instruments en modo contacto usando puntas de nitruro de silicio [7].



a) Morfología de un polímero.



b) Contraste de fases de un polímero.

Figura 4.4: Micrografía de un polímero depositado sobre vidrio empleando el modo Tapping. [7]

## **Parte II**

# **Trabajo experimental**

---

## Capítulo 5

# Síntesis de las películas delgadas

En este apartado se describen los parámetros de crecimiento, el sistema experimental y los pasos realizados para la fabricación de las películas.

### 5.1. Montaje experimental

Se usó un láser pulsado Nd:YAG modelo INDI-30 *Spectra Physics* (figura 5.1) de longitud de onda  $\lambda = 532$  nm y una tasa de repetición de 20 Hz. Para medir la energía del láser durante la deposición se usó un medidor de potencia (*FieldMaxII-Top*) conectado a un sensor YAG *energy Max* marca *Coherent* el cual permite medir la potencia de un pulso, en el rango de 3 nW – 300 kW.



Figura 5.1: Láser Nd:YAG de  $\lambda = 532$  nm usado en la deposición de las películas [Fuente propia].

El sistema de vacío ...véase la figura 5.2... está conformado por una cámara esférica producida por *Kurt J. Lesker*, tiene 12 pulgadas de diámetro, en acero inoxidable, cuenta con 12 puertos, de los cuales, para este trabajo se hace uso de 3: en uno de estos se introduce el gas ambiente, otro es usado para generar vacío y otro para incidir el láser sobre el blanco. Para evacuar la presión al interior de la cámara se utiliza una bomba mecánica seca de modelo *ACP-28* la cual genera un vacío del orden de hasta  $10^{-3}$  Torr y una bomba turbo molecular *ATP 150* que genera vacío del orden de  $10^{-7}$  Torr. Se cuenta con dos sensores de presión al interior de la cámara de vacío, uno que mide en el rango de 760 a  $10^{-2}$  Torr (*Kurt J. Lesker*) y otro que mide en el rango de  $10^{-2}$  Torr hasta  $10^{-7}$  Torr (*PFEIFFER VACUUM TPG 361*).



Figura 5.2: Cámara de vacío Kurt J. Lesker del laboratorio GPLA [Fuente propia].

Sistema de válvulas (figura 5.3) del gas de trabajo.



Figura 5.3: Gas de trabajo (Oxígeno) [Fuente propia].

## 5.2. Procedimiento para la síntesis de las muestras

Primeramente se realizó la preparación del sustrato (Si), fraccionando las obleas de Silicio en piezas de  $1\text{ cm}^2$  aproximadamente como se muestra en la figura 5.4.

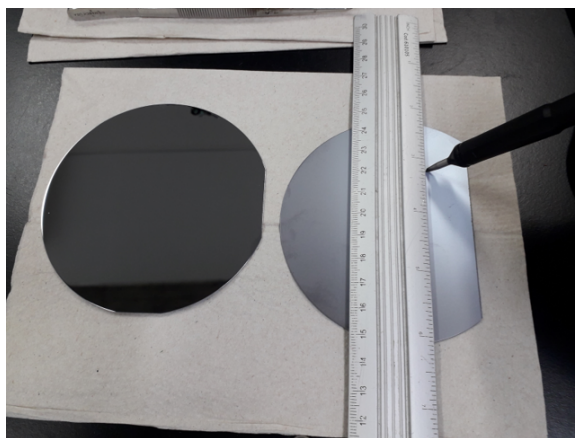


Figura 5.4: Preparación del sustrato para el depósito de las películas.[Fuente propia]

Luego se realizó la limpieza de las piezas de Silicio en un baño ultrasónico (figura 5.5) con el fin de eliminar impurezas antes de ser llevadas a la cámara de vacío.



Figura 5.5: Baño ultrasónico para la limpieza del sustrato [Fuente propia].

Una vez listo el sustrato, fue introducido en la cámara de vacío (figura 5.2) en donde se sujetó por medio de pinzas, se verificó que el haz de electrones del láser incidiera en el blanco de grafito. Antes de comenzar el vacío se realizó la medición de la energía del láser mediante el medidor de potencia (*FieldMaxII-Top*) conectado a un sensor YAG *energy Max* marca *Coherent* el cual permitió medir la potencia de un pulso, en el rango de 3 nW – 300 kW .



Seguidamente se realizó el vacío dentro de la cámara a través de las bombas mecánica y turbo, se inyectó el gas de trabajo hasta alcanzar la presión deseada y se inició la ablación del grafito (figura 5.6) sobre el sustrato mediante el láser.



Figura 5.6: Pluma de plasma dentro de la cámara de vacío [Fuente propia].

### 5.3. Plan de trabajo

Se sintetizaron dos grupos películas delgadas usando la técnica de deposición por láser pulsado (PLD), el blanco a ablacionado fue de grafito HOPG (*Highly oriented pyrolytic graphite*). El primer grupo se varió la presión entre (20 – 53 *mTorr*) y se mantuvieron los otros parámetros constantes (tabla 5.1); el segundo grupo se varió el tiempo de ablación entre (5 – 15 min) y se mantuvieron los demás parámetros constantes (tabla 5.2); es de resaltar que se analizaron los cambios por separado para *ME01*→*ME04* y para *ME05*→*ME07*. (ME: Muestra de estudio, (01-07): número de la muestra).

Muestras	Tiempo (min)	Disparos	Presión (mTorr)	Gas Ambiente	Temperatura (°C)	Longitud de onda (nm)
ME01	5	6000	20	Oxígeno	500	532
ME02	5	6000	30	Oxígeno	500	532
ME03	5	6000	40	Oxígeno	500	532
ME04	5	6000	53	Oxígeno	500	532

Tabla 5.1: Condiciones de crecimiento grupo 1

Muestras	Tiempo (min)	Disparos	Presión (Torr)	Gas Ambiente	Temperatura (°C)	Longitud de onda (nm)
ME05	15	18000	$2 * 10^{-5}$	———	RT	532
ME06	10	12000	$2 * 10^{-5}$	———	RT	532
ME07	5	6000	$2 * 10^{-5}$	———	RT	532

Tabla 5.2: Condiciones de crecimiento grupo 2

Las siglas RT (Room Temperature) en la columna de temperatura significan temperatura ambiente. En el momento de la síntesis de las películas la temperatura del laboratorio no superó los 25 grados centígrados.

Las tablas 5.3 y 5.4 muestran la energía promedio del Láser la cual midió a través del instrumento (*FieldMaxII-Top*) conectado a un sensor YAG *energy Max* marca *Coherent*, se realizaron mediciones de la energía para cada grupo de muestras sintetizadas.

Muestras	Energía promedio (Láser) ( $\pm 2,31$ mJ)
ME-01	95,50
ME-02	91,00
ME-03	98,50
ME-04	103,70

Tabla 5.3: Energía promedio del láser , grupo 1

Muestras	Energía promedio (Láser) ( $\pm 0.9$ mJ)
ME-05	104,0
ME-06	108,0
ME-07	105,0

Tabla 5.4: Energía promedio del láser , grupo 2

## 5.4. Información de las técnicas de caracterización usadas

Para caracterizar las películas delgadas se utilizaron las técnicas de Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) y Microscopia de fuerza atómica (AFM).

### 5.4.1. XPS

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (espectroscopia XPS o ESCA) es una técnica analítica de superficie para análisis de la composición, tanto cualitativa como cuantitativa, que además permite determinar el estado químico de los elementos en la superficie de un material.

A cada una de las películas se les realizó la medición del Espectro general o Survey y los espectros de alta resolución o *High Resolution Spectra* (HRS) de los orbitales C1s, O1s, Na1s, N1s y Si2p y una última medición del orbital C1s para determinar efectos de carga en las películas delgadas, esto debido a que la técnica funciona desprendiendo electrones del material, si el material es aislante este termina siendo cargado positivamente, en este caso el último HRS del orbital C1s presentará un hombro, para las medidas obtenidas ninguna señal presentó indicios de carga.

### Especificaciones del equipo de medición

El equipo usado fue un espectrómetro de rayos X de la marca SPECS, el modo del analizador de fotoelectrones fue en transmisión fija o en ingles *Fixed Analyzer Transmission*, el

lente del analizador fue de área media ( $1,5\text{ kV}$ ) y el rango de energías de enlace a medir fue de 0 a  $1200\text{ eV}$ , con una resolución de  $1\text{ eV}$  cada  $0,1\text{ s}$  para los espectros generales y  $0,05\text{ eV}$  cada  $0,4\text{ s}$  para los HRS. La longitud de onda de la fuente de rayos X (Aluminum  $k\alpha$ ) fue de  $0,83386\text{ nm} \pm 0,83386$ .

### **5.4.2. AFM**

La microscopía de fuerza atómica (AFM por sus siglas en inglés) es una técnica de análisis tanto cualitativo como cuantitativo, la cual permite conocer la morfología de las muestras en estudio y realizar mediciones específicas como lo son el espesor, rugosidad, tamaño del grano del material, entre otras.

#### **Especificaciones del equipo de medición**

Los análisis de microscopia de fuerza atómica muestran la morfología de las películas, el espesor y el valor RMS (*Roughness Medium Square*) de rugosidad. Las imágenes obtenidas a través de AFM en modo contacto fueron analizadas mediante el software de análisis de datos, el cual permitió una estimación de diferentes propiedades en las muestras. El microscopio de fuerza atómica usado en este estudio fue el modelo AFM5100N de la compañía HITACHI y el modo de análisis usado fue modo contacto (AFM-C).

---

## **Parte III**

# **Resultados, análisis y conclusiones**

---

## Capítulo 6

### Grupo 1: Variación de la presión

Para el grupo 1, se identificaron cambios en los estados químicos (XPS), cambios en la rugosidad y espesor (AFM) a medida que **la presión de confinamiento aumenta**. A continuación se presentan nuevamente las condiciones de crecimiento para el grupo 1 consignadas en la tabla 6.1.

Muestras	Tiempo (min)	Disparos	Presión (mTorr)	Gas Ambiente	Temperatura ( $^{\circ}C$ )	Longitud de onda (nm)
ME01	5	6000	20	Oxígeno	500	532
ME02	5	6000	30	Oxígeno	500	532
ME03	5	6000	40	Oxígeno	500	532
ME04	5	6000	53	Oxígeno	500	532

Tabla 6.1: Condiciones de crecimiento grupo 1

#### 6.1. XPS

Las imágenes mostradas en la figura 6.1 corresponden a los espectros generales de cada una de las muestras del grupo 1. En todos los espectros presentados se encuentra una tabla donde se identifica la posición central del pico en eV (Pos.), el ancho a media altura o *Full Width at Half Maximum* (FWHM), y la concentración atómica de todos los picos presentes en el espectro general. Todos los espectros, incluyendo los HRS, fueron calibrados usando el pico de carbono (284.5 eV de energía de enlace).

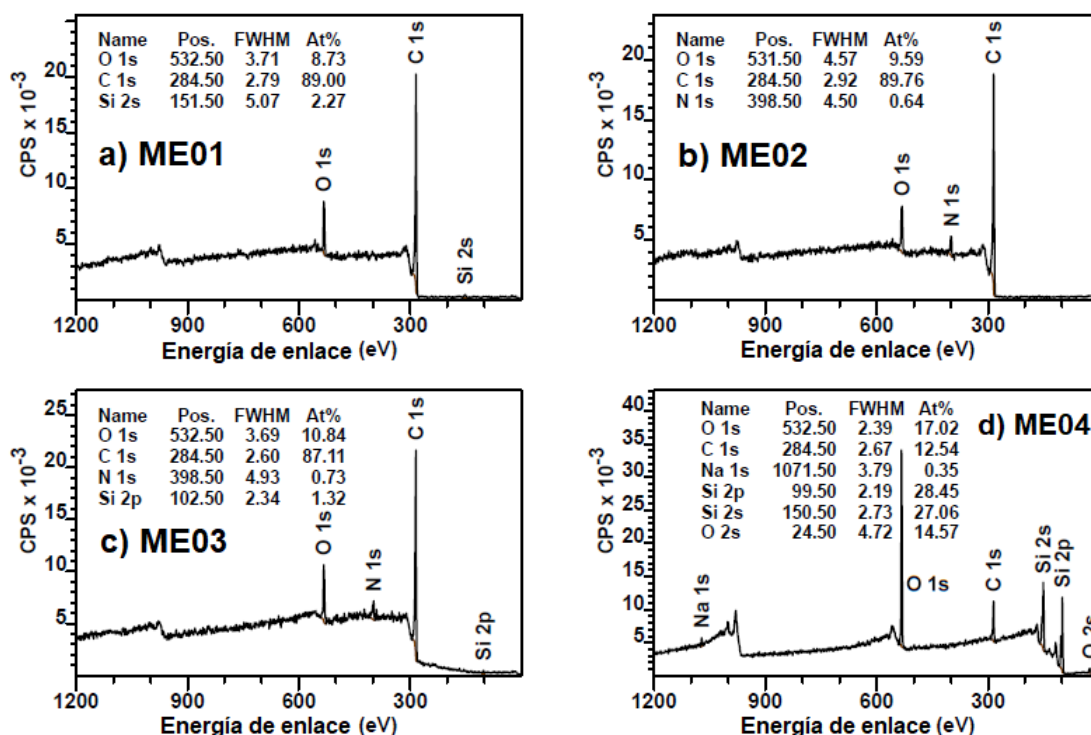


Figura 6.1: Espectros generales para grupo el 1

Como se observa en los espectros generales de las muestras *ME01*, *ME02* y *ME03* (figura 6.1) se observan cambios leves en el espectro, la intensidad de los picos C1s y O1s no tiene variaciones significativas, donde la presencia de nitrógeno se debe principalmente a contaminación en la muestra, también se detallan picos de silicio en las muestras *ME01* y *ME03*, esto puede indicar que el grosor de este par de películas es inferior al de *ME02* debido a que el haz de fotones que incide en la superficie se adentra una profundidad máxima de análisis cercana a los 10 nm, o también puede ser el caso en el que el área medida fuera diferente respecto al resto de la película. Esto permitió analizar que la superficie de la película no es homogénea en su totalidad, lo cual es común en la deposición por láser pulsado [40]. La presencia de silicio en el espectro general es producto del sustrato usado. Los cambios más significativos se presentan en la muestra *ME04* ...nótese la escala de las cuentas por segundo en la figura 6.1..., aparecen picos nuevos (Na1s, Si2s, O2s) y la forma del espectro cambia drásticamente, se detalla un background más limpio de ruido, los picos Auger del oxígeno y sodio ( $\sim 1000$  eV y  $\sim 550$  eV respectivamente) son más intensos, un detalle importante se encuentra en los porcentajes atómicos de los picos C1s y O1s, a diferencia de los anteriores, estos tuvieron un gran cambio en sus proporciones indicando así mayor grado de oxidación.

Estos argumentos dan alusión a que la sección de la muestra *ME04* medida es diferente respecto a las demás muestras, visto así, para presiones inferiores a 53 mTorr los cambios en la oxidación de la película delgada se ven estrictamente comprometidos ya que a esta presión la cantidad de átomos de oxígeno es mayor que en presiones inferiores, los átomos que se eyectan del blanco en el momento de la ablación colisionan con los átomos de oxígeno llevándolos directamente al sustrato, y como producto, oxidan la película.

El uso de los porcentajes atómicos de las muestras se ve reflejado en la relación carbono/oxígeno (C/O) de la película, esto representa el grado de oxidación en la superficie. La razón C/O es un fiel indicativo de la calidad del óxido de grafeno depositado, algunas propiedades ópticas y eléctricas se definen a partir de esta medida [41].

La gráfica presentada en la figura 6.2 muestra el comportamiento de la razón C/O a medida que se varía la presión en las muestras:

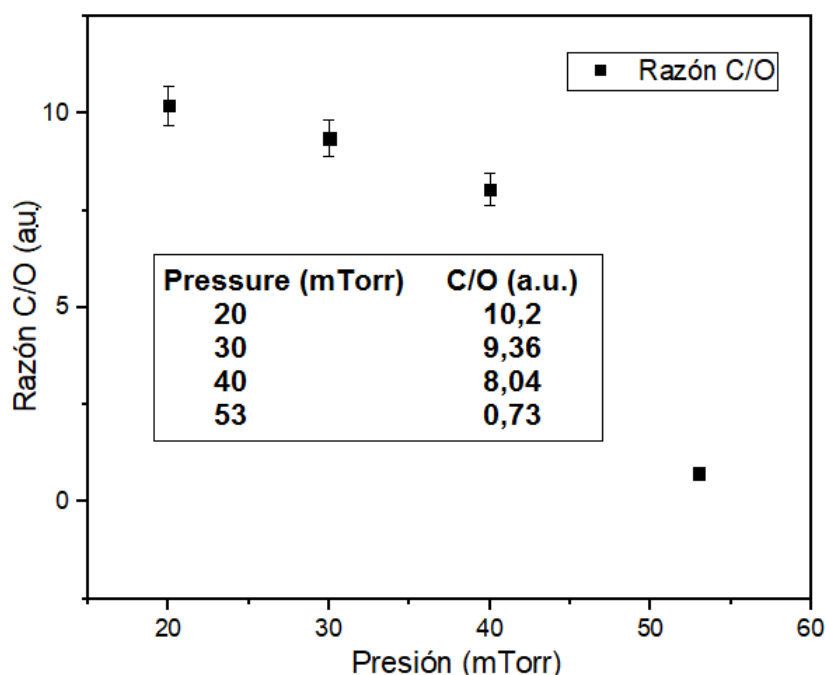


Figura 6.2: Comportamiento de la razón C/O para cambios en la presión

La forma de medir la razón C/O<sup>1</sup> se realizó siguiendo la literatura [42] (Las barras de error representan la desviación estándar generada por un conjunto de cuatro pares de datos).

La figura 6.2 indica que la razón C/O decrece a medida que aumenta la presión de confinamiento, encontrando así que la proporción de carbono respecto a la de oxígeno se acerca a la unidad para valores de presión cercanas a 50 *mTorr*, por tanto, este valor de presión es clave para lograr depositar óxido de grafeno.

<sup>1</sup>El valor de la razón carbono oxígeno se calculó dividiendo el área bajo el pico C1s con la del pico O1s perteneciente al espectro general, el resultado se multiplica por su correspondiente factor de sensibilidad relativa o en inglés *Relative Sensitivity Factor* (RSF) que es usado para escalar el área bajo los picos de fotoemisión.



Las gráficas presentadas en las figuras 6.3 y 6.4 representan los HRS de los orbitales C1s y O1s respectivamente, estos, como su nombre lo indica, se diferencian de los espectros generales por un aumento en la resolución de la medida de energía de enlace para un rango perteneciente al orbital de un elemento.

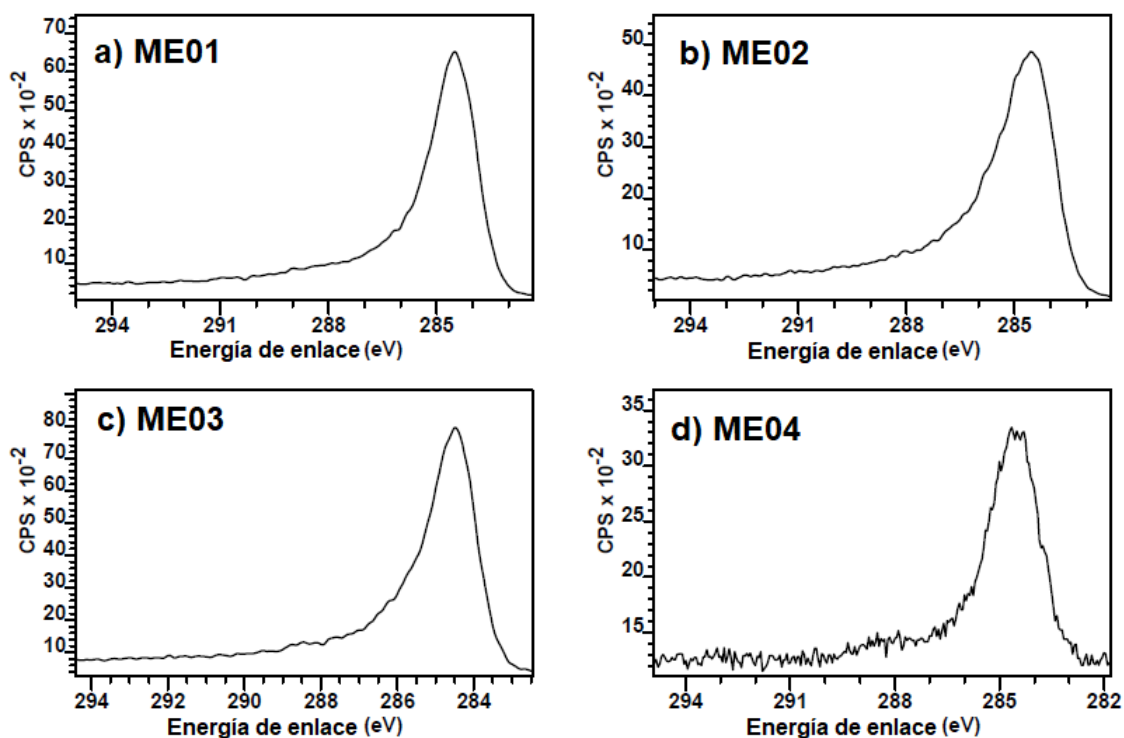


Figura 6.3: HRS C1s, grupo 1

Los HRS correspondientes al orbital C1s de las muestras *ME01*, *ME02* y *ME03* muestran un espectro sin ruido con una asimetría presente, característico de materiales gráficos, la presencia de enlaces oxigenados se verá posteriormente en la descomposición de los HRS. El ruido presente en la muestra *ME04* se debe a la dispersión inelástica de fotoelectrones.

Los espectros presentados en la figura 6.4 muestran la formación de una leve asimetría, esta forma es característica de estructuras con grupos funcionalizados, haciendo referencia a estructuras químicas semejantes a algunos modelos de óxido de grafeno [43].

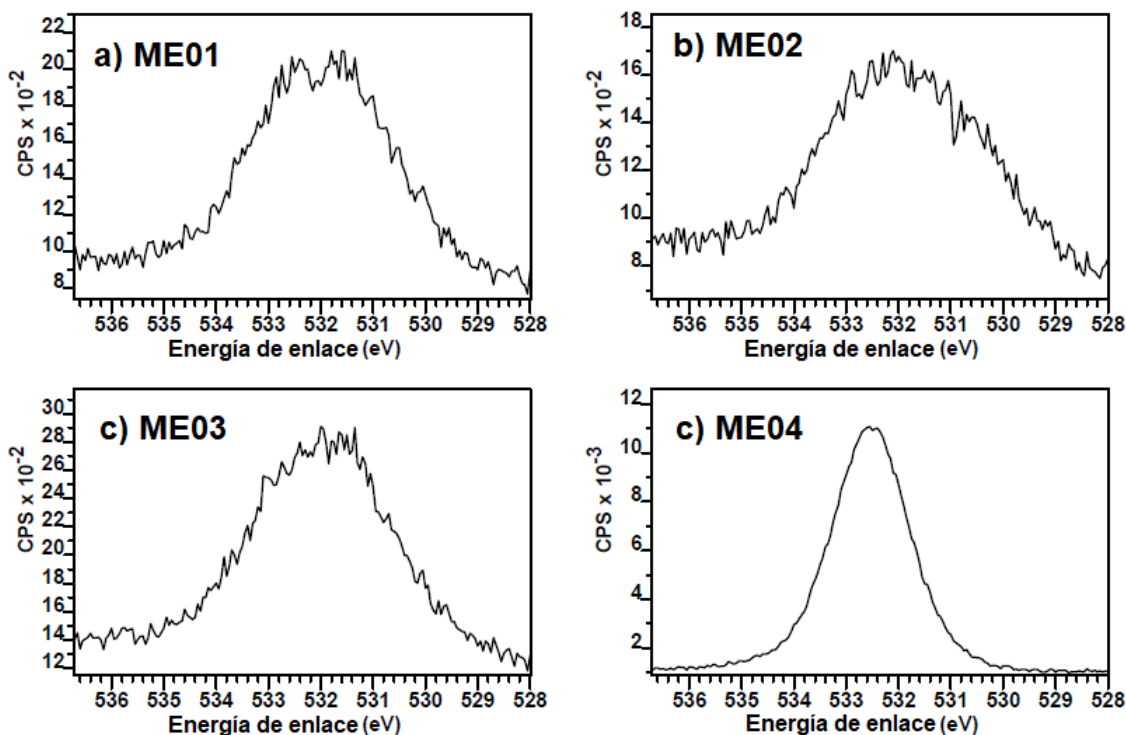


Figura 6.4: HRS O1s, grupo 1

Una característica importante de estos espectros es la intensidad ...véase el eje vertical de la figura 6.3 y compárese con el de la figura 6.4..., la explicación de que sea menor en comparación a los espectros C1s es que la profundidad de muestreo de los espectros O1s es 20 % menor en comparación a los C1s debido a la mayor unión energética de los electrones del oxígeno presentes en el orbital 1s [44].

El análisis de los HRS para los orbitales C1s y O1s se realizaron con base a la literatura [40]. La imagen mostrada en la figura 6.5 representa los HRS de las muestras *ME01*, *ME02*, *ME03* y *ME04* superpuestas sin offset (izquierda) y con offset (derecha).

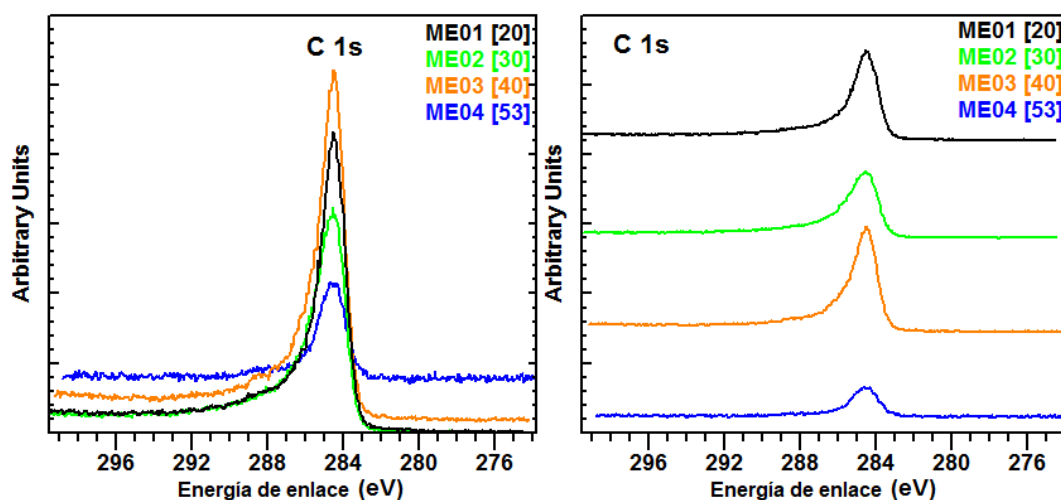


Figura 6.5: HRS C1s superpuestos con y sin offset [Fuente propia]

Como se ve en la figura 6.5 (izquierda), el *background* de la muestra *ME04* muestra una diferencia en intensidad con las demás muestras, además, el espectro de *ME04* no presenta asimetría, lo que da a entender que la estructura gráfica producida por la ablación se pierde al oxidarse la película, por lo tanto, este requiere un modelo de descomposición o en inglés *Peak model* diferente a las muestras *ME01*, *ME02* y *ME03*. De la imagen 6.5 queda resaltar la diferencia de intensidades entre los espectros.

Las imágenes mostradas en la figura 6.6 representan una descomposición de los espectros referentes al orbital 1s del carbono (284,5 eV) en los que se asignan 4 principales grupos funcionales.

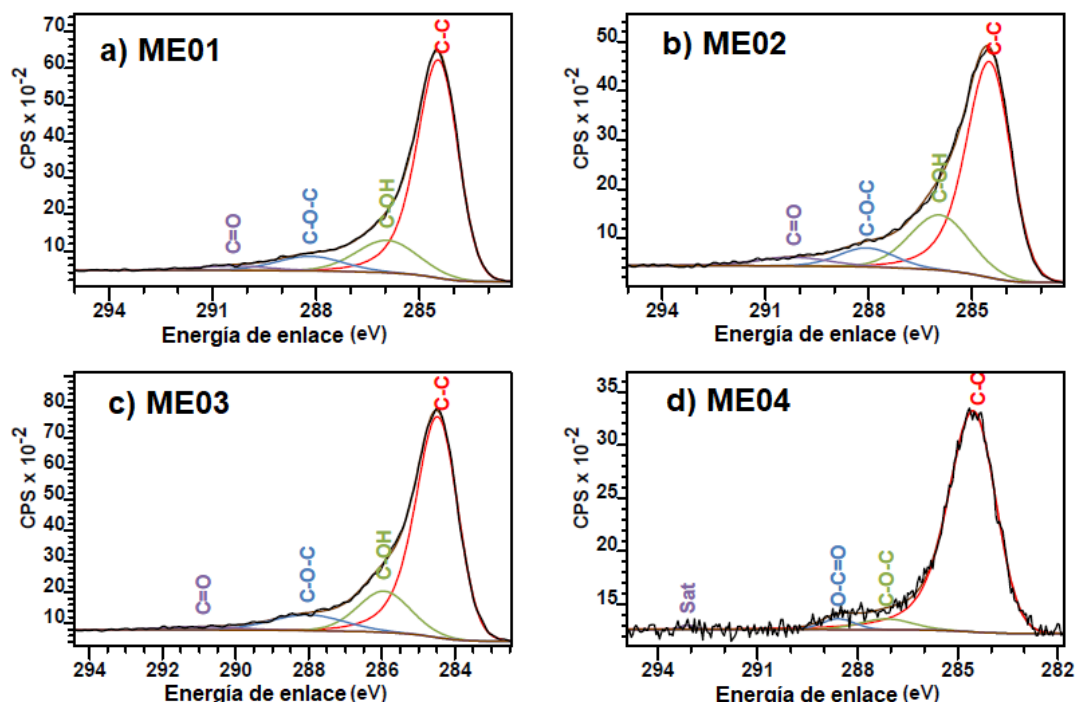


Figura 6.6: HRS C1s descompuestos [Fuente propia].

Se observa inmediatamente un cambio de intensidad hacia las bandas de mayor energía de enlace en todos los literales de la figura 6.6. Se utilizaron dos tipos de funciones para descomponer los espectros: La convolución de una función Lorentziana asimétrica amortiguada con un número definido de funciones Gaussianas ( $LF(\alpha, \beta, \omega, m)$ ) y la convolución de una función Gaussiana y una Lorentziana  $GL(m)$  y se utilizó *background Shirley*. En el procedimiento de descomponer los picos, el FWHM fue fijado a un ancho de  $1,5 \text{ eV} \pm 0,2 \text{ eV}$  para los picos de carbono directamente unido a carbono ( $C-C$ ), para el resto de picos se encontró que el FWHM tenía valores cercanos a los  $\sim 1,1 \text{ eV}$  mayor que el FWHM del pico  $C-C$ . El componente a 285.86 eV se asigna a los átomos de carbono unidos directamente al oxígeno en configuraciones de hidroxilo (cambios de 1 a 1.5 eV a mayor BE). El componente a 286.55 eV es atribuido al grupo epóxido ( $C-O-C$ ) y los componentes más pequeños a 287,54 y 288,94 eV están relacionados con grupos carbonilo ( $>C=O$ ) y grupos carboxilo ( $COOH$  o  $HO-C=O$ ) respectivamente. Los enlaces están de acuerdo con la literatura [40, 42].

Como se detalla en la figura 6.3 a, b y c se usa el mismo modelo para descomponer la banda en estudio, para el literal d (ME04) se utiliza un modelo de pico referente a una estructura similar a la del óxido de grafeno [42], esto debido a la forma del pico y los porcentajes de carbono y oxígeno encontrados en el análisis del espectro general. También se encuentran picos referentes a transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  (se muestran como Sat. en los gráficos) a estos picos se les suele llamar en XPS "satélites" son recurrentes en estructuras gráficas [41].

Las imágenes mostradas en la figura 6.7 representan una descomposición de los espectros referentes al orbital 1s del oxígeno (284,5 eV). en estos se asignan 3 principales grupos funcionales los cuales hacen que el modelo de descomposición usado tenga lógica [40].

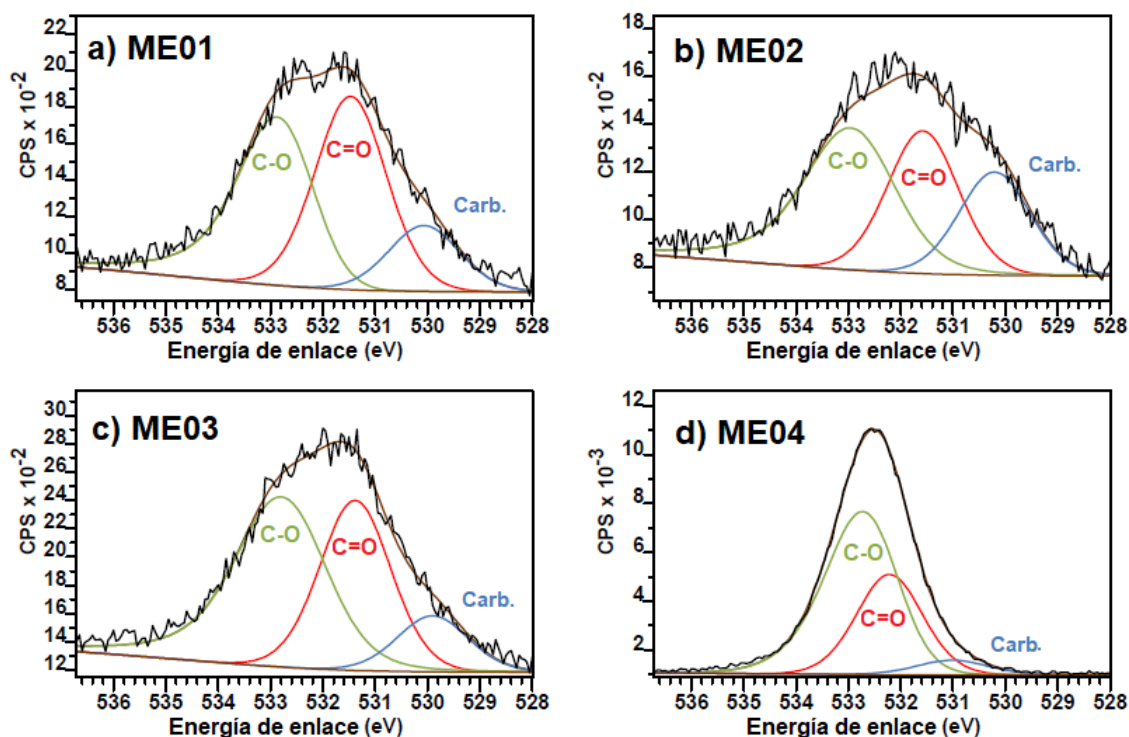


Figura 6.7: HRS O1s descompuestos [Fuente propia]

En el procedimiento de descomponer la banda O1s se utilizó un *background* tipo U2 *Tougaard* con un parámetro C de -450, el FWHM fue fijado a 1,6 eV para los picos de carbono directamente unido a oxígeno (C – O). Tres picos fueron identificados: carbono unido directamente a oxígeno (C – O) en 532,70 eV, carbono doblemente unido a oxígeno (C = O) en 531,38 eV y grupos carbonilos (Carb.) en energías menores a 530 eV.

Se observaron cambios en el estado químico de las películas a medida que aumenta la energía de enlace. En estos espectros es importante destacar la leve asimetría que existe en los literales a, b y c, lo cual es concluyente con el análisis de la banda C1s. Otro aspecto a enmarcar ...véase en la imagen d... el leve cambio de energía en los enlaces C – O y C = O con respecto al resto las muestras ME01, ME02 y ME03, esto hace referencia a que la oxidación de la película incrementa a medida que sube la presión en la cámara.

En la siguiente tabla (tabla 6.2) se recopila información importante de los enlaces para las descomposiciones de las bandas C1s y O1s del grupo 1.

Enlaces para ME01							
	C-C ( $Sp^2$ )	C-OH	C-O-C	C=O	C=O	C-O	C=O
Posición (eV)	284.33	285.94	288.17	290.41	531.47	532.60	530.07
FWHM (eV)	1.34	2.10	2.28	2.53	1.60	1.60	1.60
Concentración atómica (%)	56.51	11.96	5.88	1.96	10.08	10.18	3.43
Enlaces para ME02							
	C-C ( $Sp^2$ )	C-OH	C-O-C	C=O	C=O	C-O	Carb.
Posición (eV)	284.36	285.94	288.06	290.18	531.58	532.87	530.21
FWHM (eV)	1.45	2.05	1.92	2.53	1.60	2.00	1.60
Concentración atómica (%)	52.78	17.35	5.64	3.36	6.66	9.39	4.82
Enlaces para ME03							
	C-C ( $Sp^2$ )	C-OH	C-O-C	C=O	C=O	C-O	C=O
Posición (eV)	284.36	285.94	288.03	290.89	531.38	532.71	529.90
FWHM (eV)	1.29	1.69	2.37	2.53	1.60	2.00	1.60
Concentración atómica (%)	54.02	12.02	6.48	1.38	9.50	13.47	3.13
Enlaces para ME04							
	C-C ( $Sp^2$ )	C-O-C	O-C=O	$\pi \rightarrow \pi^*$	C=O	C-O	Carb.
Posición (eV)	284.38	287.13	288.58	293.11	532.21	532.54	531.02
FWHM (eV)	1.60	1.87	1.18	0.43	1.48	1.55	1.60
Concentración atómica (%)	17.79	0.92	0.57	0.08	27.02	49.36	4.27

Tabla 6.2: Información de los enlaces presentes en la descomposición de las bandas C1s y O1s correspondientes al grupo 1

---

En la tabla anterior (tabla 6.2) se presentan las posiciones en el eje horizontal de los enlaces (posiciones), el ancho a media altura (FWHM) y la concentración atómica de los enlaces.

Para las muestras *ME01*, *ME02* y *ME03* no se observan cambios significativos en la posición de los enlaces. Esto significa que la estequiometría de las tres películas es prácticamente invariante bajo esas presiones (10, 20 y 30 mTorr).

El cambio significativo se nota en la película *ME04*. Aquí existen corrimientos de los enlaces  $C - O - C$ ,  $C = O$  y la aparición de grupos carbonilos y picos satélite correspondientes a transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  indicando una funcionalización de la estructura de carbono en la película.

En XPS, se observa la variación del FWHM como indicador de útiles cambios en el estado químico e influencias físicas. Es decir, el ensanchamiento de un pico puede indicar: un cambio en el número de enlaces químicos que contribuyen a la forma de un pico o un cambio en la condición de la muestra (daño por rayos X) y / o carga diferencial de la superficie (diferencias localizadas en la carga estado de la superficie) [45]. Existen cambios significativos ( $< 1,5$  eV) en el FWHM para las muestras *ME03* y *ME04*. Todos los enlaces presentan cambios del FWHM en *ME04* debido al uso de un nuevo modelo de descomposición y solamente el enlace  $C - O - C$  presenta cambios en el FWHM como buen indicador de que a esa presión (40 mTorr) se empiezan a oxidar mucho mejor las películas.

La contribución de cada enlace puede evidenciarse en la concentración atómica de los enlaces, esta medida es escalada por el RSF mencionado en la medida de la razón C/O.

En este grupo se encuentran indicativos de cambios en la estequiometría de la película *ME05*, el espectro general nos da una medida de la razón C/O (0,73), el modelo de descomposición indica que existen grupos funcionalizados y un cambio significativo en la oxidación en comparación a las otras muestras (*ME01*, *ME02* y *ME03*). Estos resultados siguen el modelo de descomposición para algunos modelos de óxido de grafeno [5, 9, 40, 46].

---

## 6.2. AFM

Las imágenes en la figura 6.8 corresponden a las mediciones de las muestras *ME01* a *ME04* usando AFM, con el propósito de conocer el espesor de las muestras, rugosidad y la relación con su morfología. A su vez, observar el efecto de la presión del gas de trabajo directamente sobre la deposición de las muestras. Los resultados de esta sección fueron analizados con un barrido de  $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ .

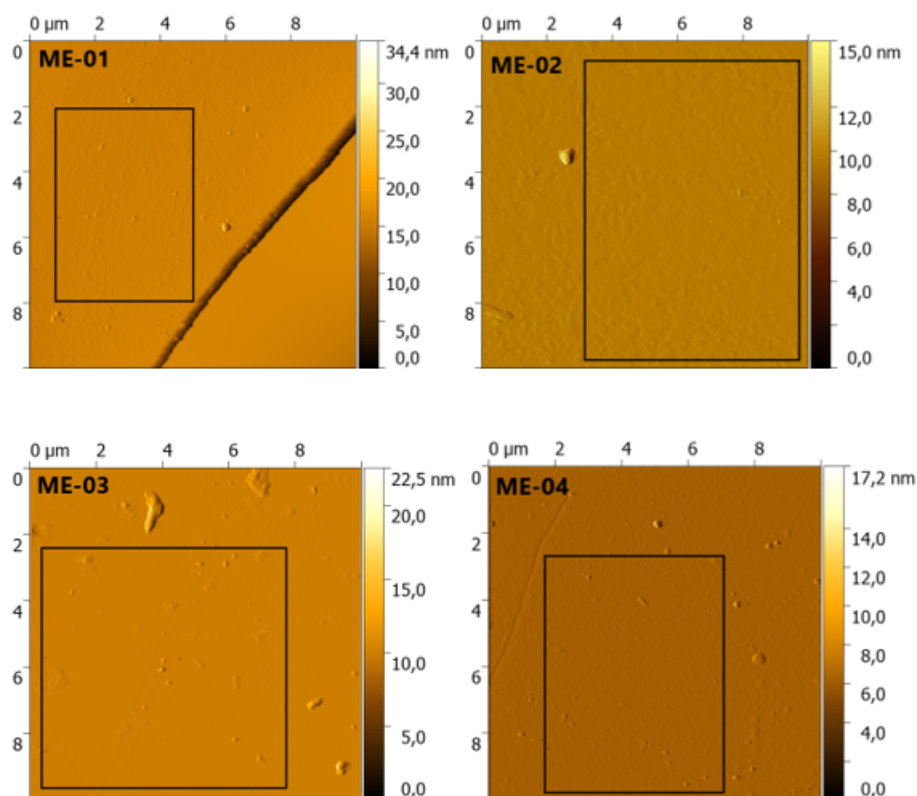


Figura 6.8: Imágenes 2D obtenidas con barrido de  $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$  [Fuente propia].

En la figura 6.8 el eje Z (barra de colores en la parte derecha de las imágenes) muestra un indicio del espesor de la muestra a través de la parte mas oscura del eje. se muestra la imagen de contraste de fases para las películas *ME01* a *ME04*, las cuales fueron analizadas en modo contacto.



Las imágenes de la figura 6.9 proporcionan información topográfica de la superficie, estas medidas son conocidas como "mediciones de altura del depósito o espesor". Se evidencian más a fondo las macropartículas desprendidas, esto posiblemente dado a la energía del láser y que a su vez es una desventaja de la técnica PLD debido a que no permite deposiciones totalmente homogéneas. Se visualiza un cambio en el espesor a medida que la presión de confinamiento varía, esto se puede deber a que, a medida que la presión de vacío aumenta las partículas son retenidas por esa presión y sólo las partículas con mayor energía cinética son depositadas sobre el sustrato.

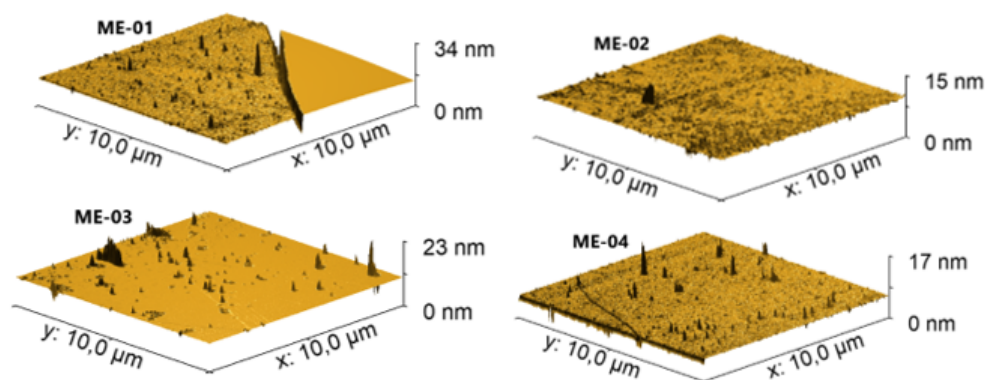


Figura 6.9: Imágenes 3D obtenidas con barrido de  $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$  [Fuente propia].

En la figura 6.10, correspondiente a la muestra *ME01*, las líneas blancas indican los lugares donde fueron obtenidos los perfiles mostrados en la figura 6.11.

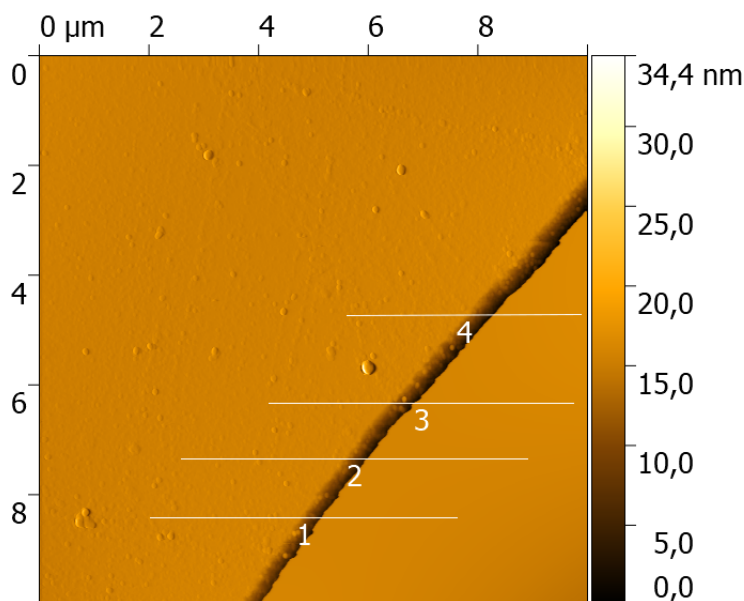


Figura 6.10: Líneas de perfiles superficiales correspondientes a la muestra *ME-01* [Fuente propia].

Las gráficas (figura 6.11) de perfil superficial brindan información acerca de la profundidad de la abertura que se observa en la muestra *ME01*, esta deformación diagonal se le atribuye a la pinza que sostiene el sustrato dentro de la cámara de vacío.

Esta abertura brinda información importante acerca del espesor de la muestra, su profundidad promedio de 12,39 nm, lo cual coincide cercanamente con el valor del espesor calculado por el software de análisis de imágenes de AFM (Gwyddion). En la gráfica mostrada den la figura 6.11, se presentan los perfiles superficiales correspondientes a la muestra ME-01.

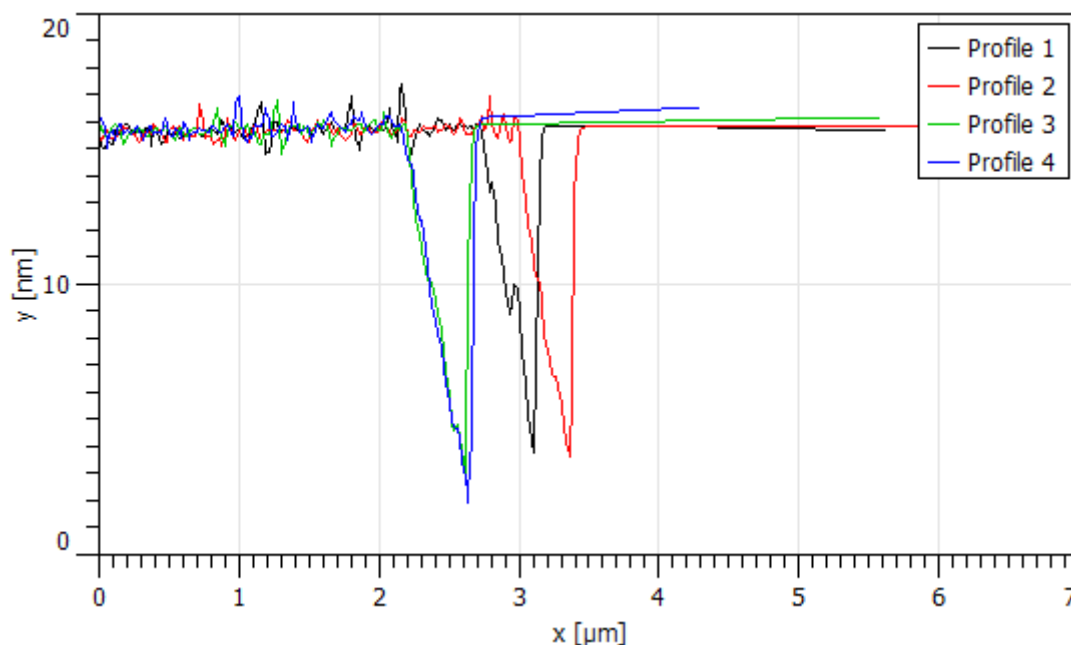


Figura 6.11: Perfiles superficiales correspondientes a la muestra ME-01 [Fuente propia].

En la tabla 6.3 se registra la profundidad correspondiente a los perfiles en la figura 6.11.

Muestra ME-01	Profundidad (nm)
<b>Perfil 1</b>	11,54
<b>Perfil 2</b>	11,84
<b>Perfil 3</b>	12,74
<b>Perfil 4</b>	13,44

Tabla 6.3: Profundidad de los perfiles relacionados con la muestra ME-01

La Ecuación 6.1 calcula el promedio de la profundidad medida por los perfiles superficiales mostrados en la figura (6.11).

$$\bar{P} = \frac{\sum_i P_i}{n} \quad (6.1)$$

Donde  $P_i$  son los valores de profundidad para cada perfil y  $n$  es el número de perfiles tomados.

Para conocer la profundidad de la abertura, se tomó el promedio de las mediciones realizadas por los perfiles descritos en la figura 6.11, las mediciones correspondientes a cada perfil se encuentran registradas en la tabla 6.3 y su valor promedio fue de  $12,39 \pm 0,37$  nm.

Para hallar el valor de la rugosidad RMS o Sq (*mean square roughness*) se emplea la siguiente ecuación :

$$S_q = \sqrt{\frac{\sum_i Z_i^2}{n}} \quad (6.2)$$

donde la suma se hace sobre los n valores de altura  $Z_i$  de la imagen (o de una región seleccionada). En Gwyddion, se utiliza la función *Statistical quantities*, que calcula además de este parámetro (Sq) otras cantidades estadísticas como lo es el espesor [47].

En la tabla 6.4 se muestra el cálculo de la rugosidad y espesor para las muestras analizadas a escala de 10  $\mu\text{m}$ .

Muestras	Presión (mTorr)	Rugosidad RMS (Sq) (nm)	Rugosidad media (Sa) (nm)	Espesor (nm)
ME – 01	20	0,355	0,235	15,340
ME – 02	30	0,168	0,110	9,800
ME – 03	40	0,158	0,047	9,950
ME – 04	53	0,172	0,106	6,190

Tabla 6.4: Espesor y rugosidad de las muestras analizadas.

El cálculo de la rugosidad media cuadrática (RMS) se realizó sobre los recuadros negros en la figura 6.8 con el fin de no tomar algunos datos (macropartículas) que desvían esta medida de tendencia central.

Las imágenes mostradas en la figura 6.12 hacen referencia a las gráficas de la rugosidad y el espesor en función de la presión de confinamiento:

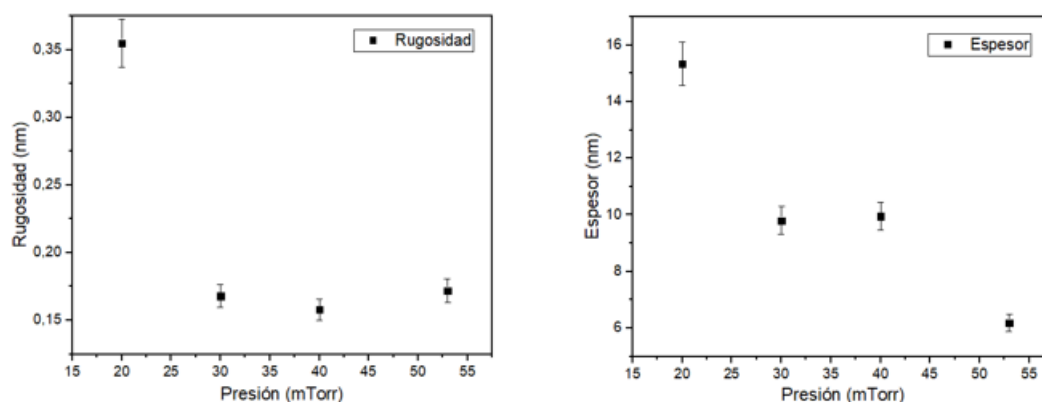


Figura 6.12: Gráfico de la rugosidad y espesor en función de la presión de gas de trabajo (las barras de error representan la desviación estándar generada por un conjunto de cuatro pares de datos) [Fuente propia].

Se puede observar también en la figura 6.12 la rugosidad de las muestras y como cambian a medida que la presión aumenta, aunque no tiene una correlación muy definida, se observa que tiende a disminuir debido al confinamiento de la pluma de plasma a mayor presión. En cuanto al espesor de las muestras, se evidencia un comportamiento decreciente (figura

6.12 derecha), esto se debe a que la pluma de plasma es menos confinada a menor presión permitiendo así que una mayor cantidad de especies sean desprendidas del blanco de grafito depositándose en el sustrato.

---

## Capítulo 7

### Grupo 2: Variación del tiempo de deposición

El grupo 2 es un conjunto de 3 películas sintetizadas variando el tiempo de deposición y dejando constante los demás parámetros de ablación. Muestras *ME05*, *ME06*, y *ME07* como se muestra en la tabla 7.1.

Muestras	Tiempo (min)	Disparos	Presión (Torr)	Gas Ambiente	Temperatura ( $^{\circ}C$ )	Longitud de onda (nm)
ME05	15	18000	$2 * 10^{-5}$	—	RT	532
ME06	10	12000	$2 * 10^{-5}$	—	RT	532
ME07	5	6000	$2 * 10^{-5}$	—	RT	532

Tabla 7.1: Condiciones de crecimiento grupo 2

Uno de los principales objetivos de sintetizar bajo estas condiciones de crecimiento es observar cómo cambian algunas propiedades estructurales y morfológicas a medida que cambia el tiempo de deposición. La presión es la misma para todas las películas de este grupo ( $2 * 10^{-5}$ ) y la temperatura es la del laboratorio (RT por sus siglas en inglés) la cual no superó los 25 grados centígrados.

Se identificaron cambios en los estados químicos (XPS) y cambios en la rugosidad y espesor (AFM) a medida que **el tiempo de deposición aumenta**. Se detectaron los efectos de utilizar una presión de vacío y una temperatura ambiente al momento de comparar los resultados con el grupo 1.

## 7.1. XPS

Las imágenes mostradas en la figura 7.1 corresponden a los espectros generales de cada una de las muestras del grupo 2, las gráficas siguen la misma estructura del grupo 1.

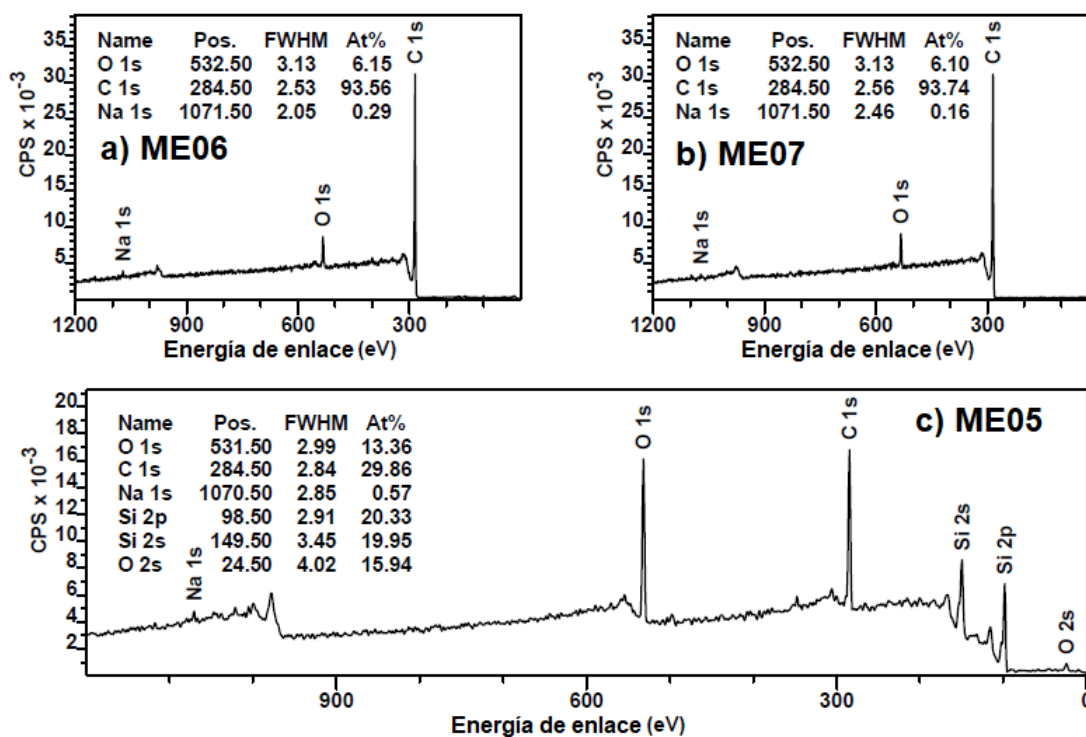


Figura 7.1: Espectros generales para grupo el 2

En las muestras *ME06* y *ME07* no se evidencian cambios en comparación con las muestras del grupo 1, siguen predominando los dos picos principales (C1s y O1s) en el espectro. Para la muestra *ME05* se evidencia un espectro diferente, aparecen picos nuevos y las cuentas por segundo para el oxígeno casi igualan a las del carbono. Este espectro es muy similar al de la muestra *ME04* ...véase figura 6.1..., indicando así que la estequiometría de estas dos películas es casi la misma.

La gráfica presentada en la figura 7.2 muestra el comportamiento de la razón C/O a medida que se varía la presión en las muestras:

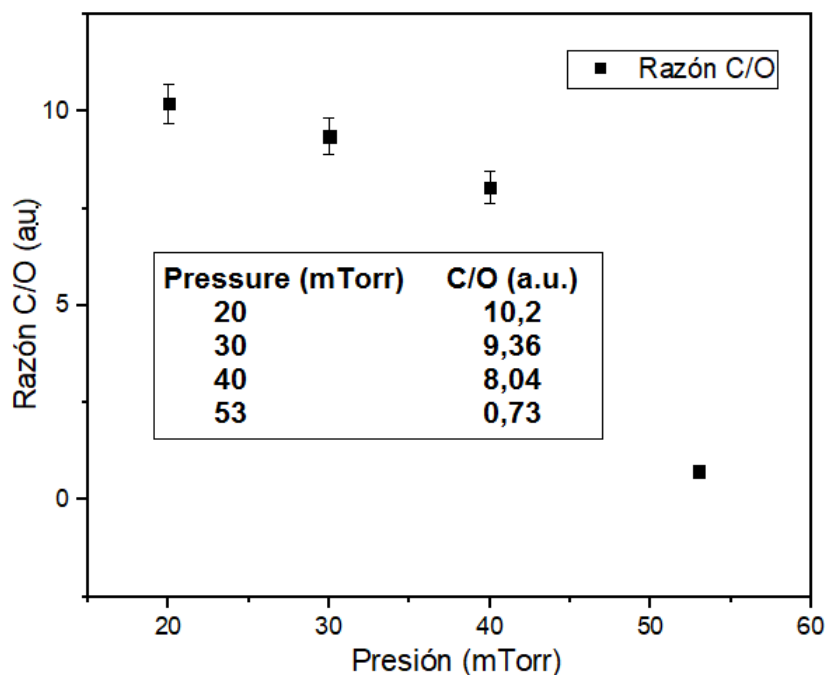


Figura 7.2: Comportamiento de la razón C/O para cambios en el tiempo de deposición (Las barras de error representan la desviación estándar generada por un conjunto de cuatro pares de datos).

La razón carbono oxígeno permanece constante para las muestras 5 y 10 minutos de tiempo de deposición, debido a esto es posible que la muestra a 10 minutos tenga una medición errónea. La muestra a 15 minutos (*ME05*) tiene una razón C/O de 2,24, lo cual es un buen grado de oxidación para decir que en la película se formó óxido de grafeno.

Las gráficas (figuras 7.3 y 7.4) representan los HRS de los orbitales C1s y O1s respectivamente:

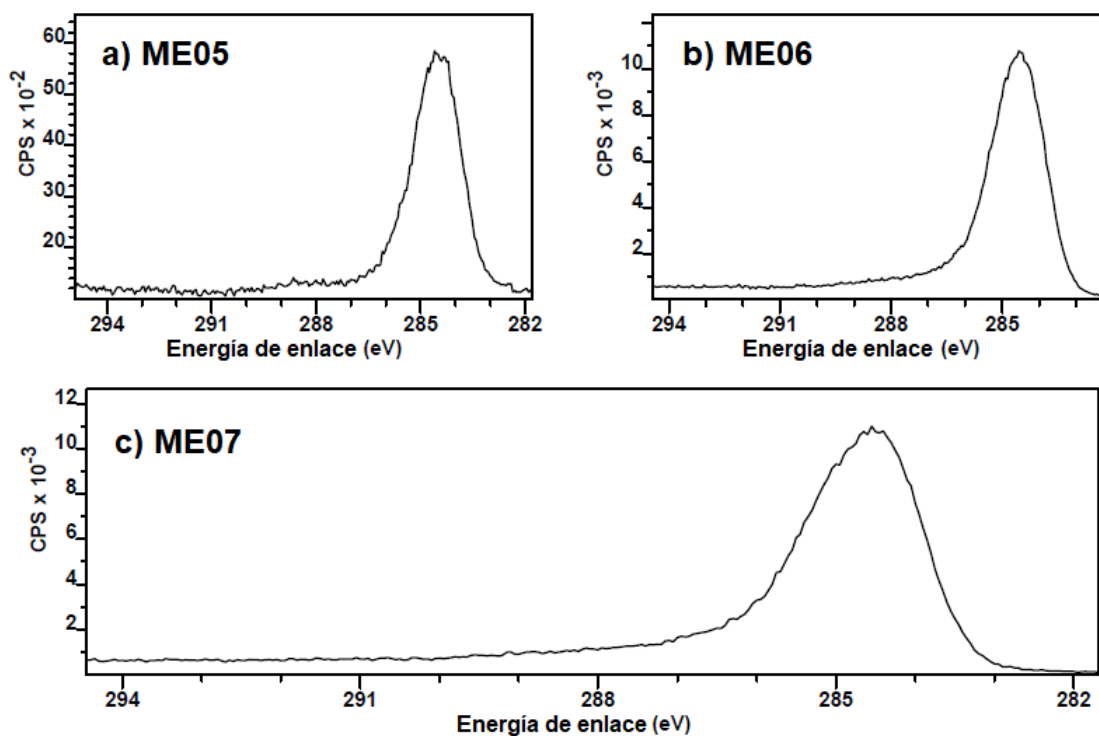


Figura 7.3: HRS C1s, grupo 1

Todos los HRS de este grupo presentan una asimetría hacia energías de enlace más altas, la presencia de enlaces oxigenados se verá posteriormente en la descomposición de los HRS.

En comparación con el grupo 1 no existen diferencias significativas que se puedan resaltar.



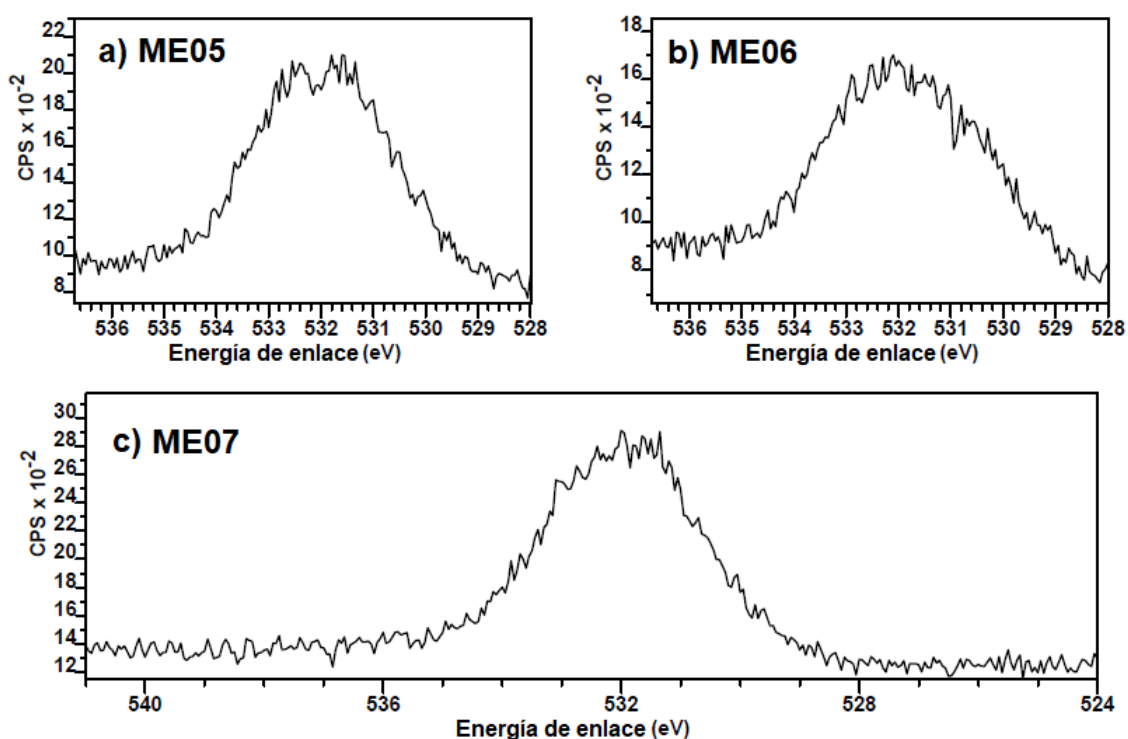


Figura 7.4: HRS O1s, grupo 1

Los anteriores espectros (figura 7.4) muestran la formación de una leve asimetría para los literales a y b, en el literal c la asimetría disminuye, dando a entender que la presencia de grupos funcionalizados en configuraciones carbonilos desaparece a diferencia con el grupo 1.

La figura 7.5 representa la descomposición de las bandas C1s (a, b, c) y O1s (d, e, f) para el grupo 2.

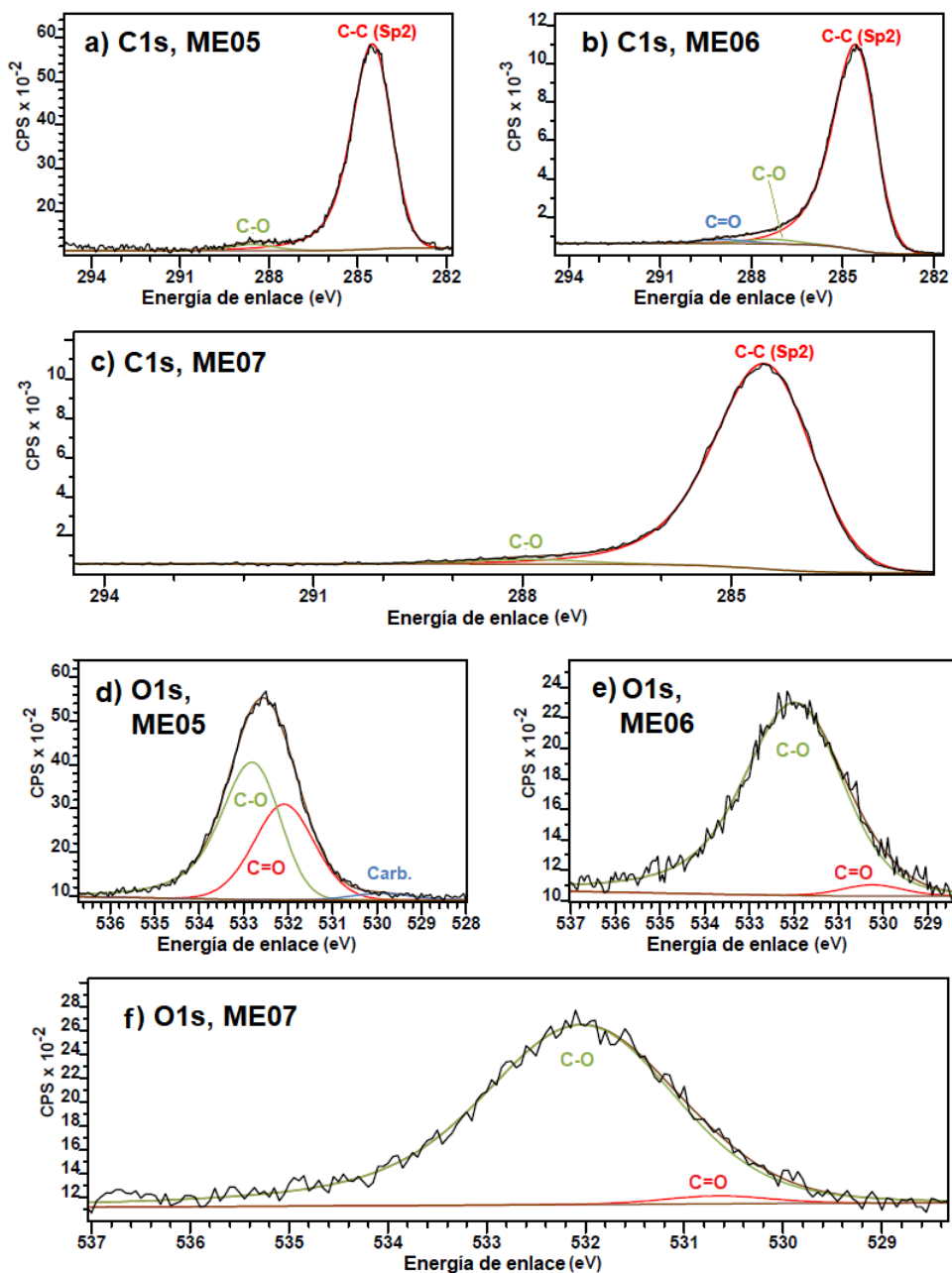


Figura 7.5: HRS C1s y O1s descompuestos

Respecto a las anteriores gráficas (figura 7.5), los cambios en el modelo de descomposición son mínimos, ...véase en la figura 7.5... que la muestra ME05 (C1s) tiene un espectro similar a la muestra ME04 (C1s) ...ver figura 6.6...

En la tabla 7.2 se recopila información importante de los enlaces para las descomposiciones de las bandas C1s y O1s del grupo 2.

Enlaces para ME05					
	C-C ( <i>Sp</i> 2)	C=O (C1s)	C=O (O1s)	C-O	Carb.
<b>Posición (eV)</b>	284,35	288,55	532,09	532,55	529,9
<b>FWHM (eV)</b>	1,51	1,73	1,6	1,47	1,6
<b>Concentración atómica (%)</b>	47,74	1,51	19,53	29,82	1,39

Enlaces para ME06				
	C-C ( <i>Sp</i> 2)	C=O (C1s)	C=O (O1s)	C-O
<b>Posición (eV)</b>	284,35	288,55	532,09	532,55
<b>FWHM (eV)</b>	1,51	1,73	1,6	1,47
<b>Concentración atómica (%)</b>	47,74	1,51	19,53	29,82

Enlaces para ME07					
	C-C ( <i>Sp</i> 2)	C-O	C=O (C1s)	C=O (O1s)	C-O
<b>Posición (eV)</b>	284,39	287,34	288,93	530,66	531,94
<b>FWHM (eV)</b>	1,53	2	1,89	1,28	2,22
<b>Concentración atómica (%)</b>	80,72	2,06	1,66	0,33	15,23

Tabla 7.2: Información de los enlaces presentes en la descomposición de las bandas C1s y O1s correspondientes al grupo 2

En la tabla anterior (tabla 7.2) se presentan las posiciones en el eje horizontal de los enlaces (posiciones), el ancho a media altura (FWHM) y la concentración atómica de los enlaces.

No existen corrimientos ( $> 1$  eV) en la posición de los enlaces para ninguna de las muestras. Casi todos los enlaces presentan cambios del FWHM ( $< 1$  eV). La contribución de cada enlace puede evidenciarse en la concentración atómica.

En resumen de los análisis XPS, las muestras *ME04* y *ME05* presentan características químicas similares a las del óxido de grafeno con una baja oxidación. Las demás películas muestran bajo grado de oxidación, espectros de alta resolución asimétricos (C1s y O1s) y modelos de picos similares a estructuras gráficas. La proporción  $sp^2/sp^3$ , junto con los resultados de AFM, dan indicios de que las muestras depositadas a alto vacío son monocapas de grafeno unidas entre si por enlaces tipo  $\pi$ .

---

## 7.2. AFM

A continuación se muestran las imágenes 2D y 3D para las muestras *ME05*, *ME06* y *ME07* pertenecientes al grupo 2, al igual que los resultados de rugosidad y espesor registrados en la tabla 7.3. La figura 7.6 muestra las imágenes obtenidas en 2D.

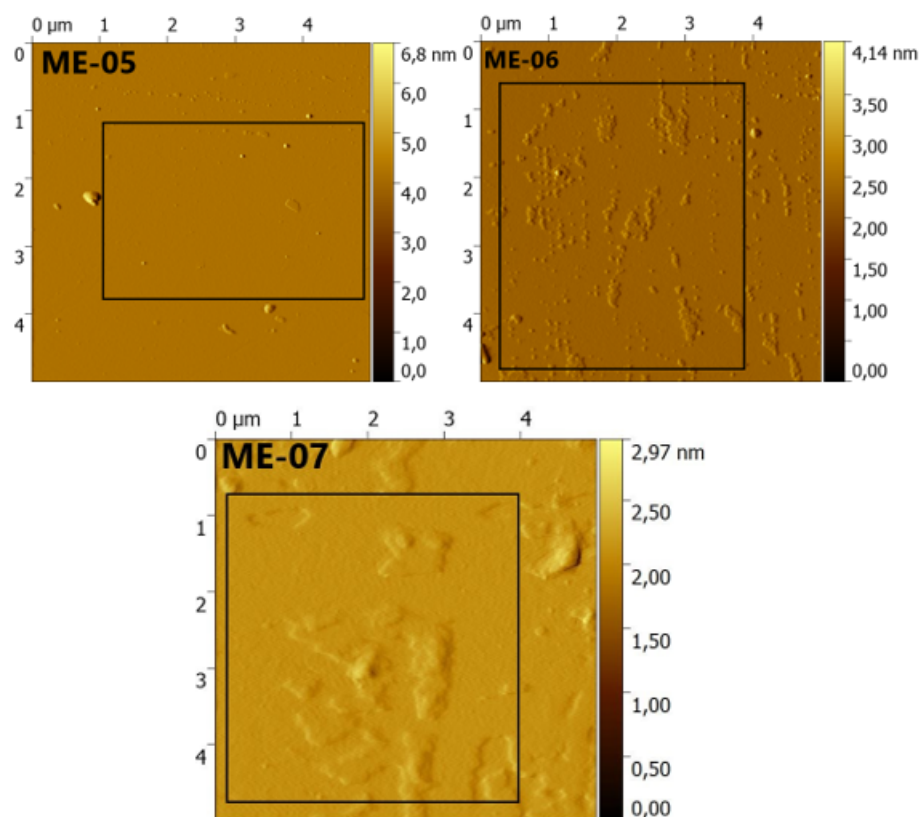


Figura 7.6: Grupo 2 (2D)

En la figura 7.6 se muestran las imágenes 2D correspondientes al grupo 2, analizadas en AFM-C. En comparación con el grupo 1, estas muestras fueron analizadas a una escala de de  $5\ \mu\text{m}$ , por lo tanto se puede obtener resultados más precisos en cuanto a la rugosidad y el espesor de las mismas. Cabe mencionar que entre más pequeña sea la escala de análisis de las muestras se obtienen mejores detalles acerca de su morfología.

Las imágenes de la figura 7.7 proporcionan información topográfica de la superficie de las muestras del grupo 2. Al variar el tiempo de deposición. Se evidencia en la muestra ME-06 una mayor cantidad de macropartículas depositadas en comparación con las demás muestras del grupo 2, incluso, en comparación con las muestras del grupo 1; esto podría darse debido a la rotación del blanco y por tratarse de un blanco altamente ablacionado.

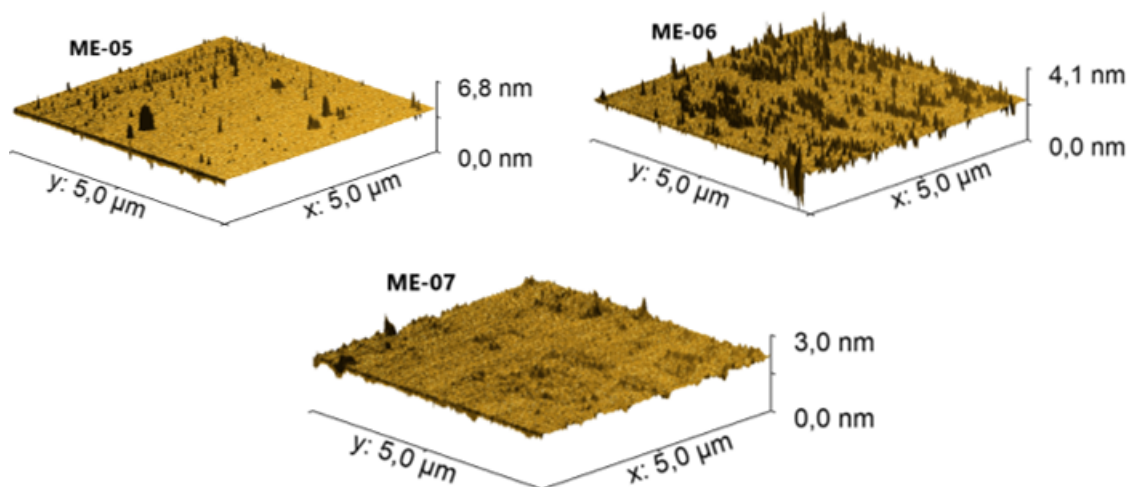


Figura 7.7: Grupo 2 (3D)

El valor obtenido para el espesor correspondiente a las muestras *ME05*, *ME06* y *ME07* está directamente relacionado con el tiempo de deposición y con el número de disparos. Como se observa en la gráfica 7.8, a medida que se aumenta el tiempo de deposición, el espesor también incrementa, como era de esperarse.

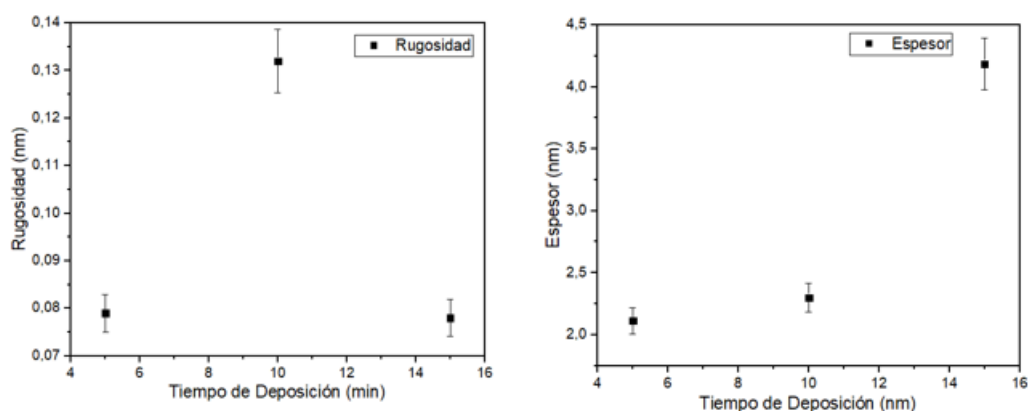


Figura 7.8: Espesor y rugosidad de las muestras del grupo 2 en función del tiempo de deposición (las barras de error representan la desviación estándar generada por un conjunto de cuatro pares de datos).

La información topográfica de la superficie como lo es la rugosidad, y la medición del espesor de las muestras, se encuentran registrados en la tabla 7.3. Nuevamente, se usaron los recuadros negros para no desviar la medida de la RMS.

Muestras	Tiempo de deposición (min)	Rugosidad RMS (Sq) (nm)	Rugosidad media (Sa) (nm)	Espesor (nm)
ME05	15	0,078	0,052	4,185
ME06	10	0,132	0,068	2,301
ME07	5	0,079	0,041	2,112

Tabla 7.3: Espesor y rugosidad para grupo 2

La presión también tiene un efecto importante debido al alto vacío como parámetro constante, al no haber presencia de gas de trabajo, las partículas desprendidas del blanco no interactúan con los pocos átomos de oxígeno dentro de la cámara, permitiendo así que las especies provenientes del blanco se puedan depositar fácilmente en el sustrato.

La homogeneidad de la superficie es mayor en comparación de las otras muestras de este grupo 2...véase en la figura 7.6 y 7.7... La rugosidad es un parámetro que se puede manipular con la temperatura del sustrato, y con la distancia blanco-sustrato. En la literatura [14] se habla del recocido (*annealing*) como una alternativa para modificar, a posteriori, las propiedades de las nanoestructuras elaboradas. El recocido convencional de postrecimiento es de tipo térmico, en el cual, la nanoestructura es calentada hasta una temperatura dada, durante un tiempo establecido; la atmósfera durante el proceso puede ser controlada o no. Una alternativa al recocido térmico es el *annealing* con láser. [48].

Los resultados que muestra AFM son coherentes en relación a las condiciones de crecimiento para el grupo 1 y grupo 2, la rugosidad obtenida es un parámetro que se controló en el grupo 1 usando la técnica de recocido, gracias a la temperatura del sustrato (500°C). Los resultados del espesor muestran un crecimiento a medida que el tiempo de deposición aumenta, como era de esperarse. Las líneas de perfil superficial concuerdan con la medida del espesor tomada por el software Gwyddion. Como se observa en la figura 6.12, la rugosidad tiende a permanecer constante excepto por la muestra ME01, lo que permite inferir que la temperatura tiene un papel importante en el depósito homogéneo de las películas.

En comparación al grupo 1, gracias al uso de presión de alto vacío se producen películas menos rugosas debido a que la pluma de plasma se confina menos, pero en resultado se producen películas menos oxidadas. Esto indica que para la producción de películas delgadas de óxido de grafeno usando PLD se utiliza una presión de oxígeno y para la producción de películas de grafeno se utiliza una presión de alto vacío o ultra-alto vacío.

## Capítulo 8

### Discusión

Variar el número de disparos láser alteró las propiedades físicas de las películas fabricadas. La energía cinética de los átomos, moléculas o iones desprendidos del blanco dependen principalmente de los parámetros del láser y las características del blanco (grafito HOPG). Se estaban formando entidades grafíticas (picos satélite) sobre el silicio después de la ablación con láser, esto lleva a pensar en monocapas de grafeno unidas mediante enlaces tipo  $pi$ .

Cuando la pluma entra en contacto con otra superficie (sustrato), se condensa para formar una película delgada que depende principalmente de la termodinámica y energías superficiales entre la película y el sustrato, y también, la energía de interfaz de la película, la cual sigue tres mecanismos de crecimiento diferentes [50]. El sintetizar a menores presiones (20, 30 y 40 mTorr) facilitó el movimiento aleatorio de enlaces  $C - C$  en configuración  $sp^2$ , provocando la formación de clusters en el sustrato, también aportando a la formación de capas con estequiometría similar a la del óxido de grafeno.

El hecho de trabajar con temperaturas elevadas aumenta la movilidad de portadores de carga [14], esta característica en las películas permite darles una aplicación en la electrónica de alta movilidad de portadores de carga. Para confirmar esto se deben hacer las caracterizaciones adecuadas para continuar con el trabajo.

---



## Capítulo 9

### Conclusiones

- Según los resultados de XPS, la presión ejercida al plasma afecta la estequiometría y la naturaleza estructural de las películas depositadas. La concentración atómica de carbono y oxígeno varía significativamente al subir la presión de confinamiento de 40 a 53 mTorr. La razón C/O y el modelo de pico para el HRS del orbital C1s muestran que a presiones de confinamiento cercanas a los 50 mTorr se puede obtener una estructura química bastante parecida a algunos modelos de óxido de grafeno con un bajo grado de oxidación.
  - Gracias a AFM se identificaron los cambios directos sobre las películas en su morfología al variar la presión y el tiempo de depósito, el espesor incrementó a medida que la presión disminuía (grupo 1) y el tiempo de deposición aumentaba (grupo 2). Se observa que para valores de presión bajos, como es el caso de 20 mTorr, la rugosidad de la muestra es mayor debido a que las partículas se depositan en el sustrato con mayor facilidad.
  - Variar la presión de confinamiento en la síntesis de películas delgadas genera cambios en la oxidación, espesor y rugosidad; este parámetro de crecimiento es indispensable para crear una atmósfera (dentro de la cámara de vacío) pertinente para la creación de películas delgadas de óxido de grafeno.
-

## Capítulo 10

### Trabajo futuro

#### 10.1. Presiones mayores a 50 mTorr

Es de gran interés observar los comportamientos al replicar las condiciones de crecimiento del grupo 1 ...véase tabla 6.1... a presiones mayores a los 50 mTorr, los resultados de este trabajo dan a entender que para presiones mayores a los 50 mTorr las películas se oxidaran más, llevando las películas a una oxidación mayor.

#### 10.2. Caracterización de las películas

Con el fin de identificar la estructura cristalina, desorden y calidad del grafeno, se propone para trabajos futuros las caracterizaciones RAMAN y DRX para estas películas. Se recomienda replicar las películas ME04 y ME05 con el fin de someterlas a un proceso de reducción para ver el comportamiento de los grupos funcionales oxigenados.

#### 10.3. Aplicaciones

El óxido de grafeno es un material con un amplio portafolio de aplicaciones en casi todas las ramas de la ciencia. Una propiedad de estudio muy interesante para películas de óxido de grafeno producidas por PLD es la conductividad eléctrica [14]. La comprensión de la correlación con las propiedades estructurales y eléctricas en la película delgada de óxido de grafeno puede ser muy útil para dispositivos electrónicos de alta movilidad de portadores de carga, esto podría abrir grandes posibilidades para una futura investigación en el GPLA.

---

## Bibliografía

- [1] Emmanuel E. Gdoutos. Thin Films. In *Solid Mechanics and its Applications*. 2020.
  - [2] Hiroshi Fujioka. Pulsed Laser Deposition (PLD). In *Handbook of Crystal Growth: Thin Films and Epitaxy: Second Edition*. 2015.
  - [3] Luis Miguel Marín. Análisis Raman en películas de carbono depositadas por ablación láser en sustratos de silicio, 2019.
  - [4] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley. C60: Buckminsterfullerene. *Nature*, 1985.
  - [5] Lorena Farías, Cepeda Jesús, David Flores, Oyervides Lucero, Rosales Marines, Dra Aidé, Sáenz Galindo, Dra Lluvia, and I López López. Grafeno, el material del futuro Síntesis y propiedades. *CienciAcierta*, 2017.
  - [6] La microscopia de Barrido por Sonda: herramienta básica en las nanociencias. *Revista Universidad EAFIT*, 2011.
  - [7] Jesús Castrellón-Uribe Mary Cruz Reséndiz González. Microscopio de Fuerza Atómica. Technical report, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, UAEM, Cuernavaca Morelos, México, 2005.
  - [8] A. K. Geim and K. S. Novoselov. The rise of graphene. *Nature Materials*, 2007.
  - [9] Daniel R. Dreyer, Sungjin Park, Christopher W. Bielawski, and Rodney S. Ruoff. The chemistry of graphene oxide, 2010.
  - [10] James M. Tour. Top-down versus bottom-up fabrication of graphene-based electronics, 2014.
  - [11] Yannick Bleu, Florent Bourquard, Teddy Tite, Anne Sophie Loir, Chirandjeevi Madidi, Christophe Donnet, and Florence Garrelie. Review of graphene growth from a solid carbon source by pulsed laser deposition (PLD), 2018.
  - [12] E. Cappelli, S. Orlando, V. Morandi, M. Servidori, and C. Scilletta. Nano-graphene growth and texturing by Nd:YAG pulsed laser ablation of graphite on Silicon. *Journal of Physics: Conference Series*, 2007.
  - [13] A. Sikora, A. Berkesse, O. Bourgeois, J. L. Garden, C. Guerret-Piécourt, A. S. Loir, F. Garrelie, and C. Donnet. Electrical properties of boron-doped diamond-like carbon thin films deposited by femtosecond pulsed laser ablation. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 2009.
-

- 
- [14] A Bhaumik, A Haque, MFN Taufique, P Karnati, R Patel, M Nath, and K Ghosh. Reduced Graphene Oxide Thin Films with Very Large Charge Carrier Mobility Using Pulsed Laser Deposition. *Journal of Material Science & Engineering*, 2017.
- [15] A. V. Krasheninnikov and K. Nordlund. Ion and electron irradiation-induced effects in nanostructured materials, 2010.
- [16] Sharon E. Black. *Laser ablation: Effects and applications*. 2011.
- [17] Prashant Kumar. Laser flash synthesis of graphene and its inorganic analogues: An innovative breakthrough with immense promise, 2013.
- [18] E. Cappelli, C. Scilletta, G. Mattei, V. Valentini, S. Orlando, and M. Servidori. Critical role of laser wavelength on carbon films grown by PLD of graphite. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 2008.
- [19] M. C. Rossi, S. Salvatori, P. Ascarelli, E. Cappelli, and S. Orlando. Effect of nanostructure and back contact material on the field emission properties of carbon films. *Diamond and Related Materials*, 2002.
- [20] Juan David Vargas and Juan Pablo Vargas. Producción de óxido de grafeno directamente desde un blanco de grafito sin catalizador usando láser pulsado, 2017.
- [21] Felipe Gonzales Urrego. Determinación de las condiciones de crecimiento para la fabricación de películas de grafeno depositadas por ablación láser, 2019.
- [22] Juan Manuel Conde Garrido and Josefina Silveyra. Estudio de los parámetros en la síntesis de películas delgadas por PLD. Technical report, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires.
- [23] S. C. Xu, B. Y. Man, S. Z. Jiang, A. H. Liu, G. D. Hu, C. S. Chen, M. Liu, C. Yang, D. J. Feng, and C. Zhang. Direct synthesis of graphene on any nonmetallic substrate based on KrF laser ablation of ordered pyrolytic graphite. *Laser Physics Letters*, 2014.
- [24] K. Honglertkongsakul, P. W. May, and B. Paosawatyanong. Electrical and optical properties of diamond-like carbon films deposited by pulsed laser ablation. *Diamond and Related Materials*, 2010.
- [25] John Mc Murry. *Química orgánica: Estructura y Enlaces*. Cengage Learning, 2008.
- [26] Rafaél Enríquez García. Hibridación del átomo de carbono, tipos de enlaces carbono-carbono. Estructura y modelos., 2016.
- [27] Solís Fernandez Pablo. *Modificación superficial de materiales de carbono: grafito y carbono*. PhD thesis, Universidad de Oviedo, Departamento de Ciencia de los materiales e Ingeniería Metalúrgica., 2011.
- [28] S. Aisenberg and R. W. Chabot. Physics of Ion Plating and Ion Beam Deposition. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 1973.
-

- 
- [29] Goki Eda and Manish Chhowalla. Chemically derived graphene oxide: Towards large-area thin-film electronics and optoelectronics, 2010.
- [30] Yu Lin, Li Zhang, Ho Kwang Mao, Paul Chow, Yuming Xiao, Maria Baldini, Jinfu Shu, and Wendy L. Mao. Amorphous diamond: A high-Pressure superhard carbon allotrope. *Physical Review Letters*, 2011.
- [31] A. K. Geim. Graphene: Status and Prospects. *Science*, 324(Issue 5934):1530–1534, 2009.
- [32] Anton Lerf, Heyong He, Michael Forster, and Jacek Klinowski. Structure of graphite oxide revisited. *Journal of Physical Chemistry B*, 1998.
- [33] DANIELA ROCÍO VARGAS ASTUDILLO. *Síntesis de óxido de grafeno reducido y aminado químicamente y su influencia en las propiedades eléctricas y mecánicas de nanocompuestos a base de caucho natural*. PhD thesis, Universidad de Chile, Santiago de Chile.
- [34] P. Bartolo-Pérez, J. L. Peña, and M. H. Farías. El análisis elemental de las superficies de los sólidos mediante las espectroscopias Auger y de fotoelectrones de rayos X. *Revista Mexicana de Física*, 1998.
- [35] F Adams. Practical Surface Analysis, 2nd edn.; Volume 1, Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy D. Briggs and M.P. Seah (Eds.), Wiley, Chichester and Salle Sauerländer, Frankfurt, 1990 (ISBN 0-471-92081-9). xv + 657 pp. Price £85.00. *Analytica Chimica Acta*, 1991.
- [36] D. W. Bonnell. Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy. 0.
- [37] J. D. Jackson. *Classical Electrodynamics*. New York, 1998.
- [38] S.M. Sze and Kwok K. Ng. *Physics of Semiconductor Devices*. 2006.
- [39] Bert Voigtländer. *Scanning Probe Microscopy: Atomic Force Microscopy and Scanning Tunneling Microscopy*. 2015.
- [40] Alessandro Kovtun, Derek Jones, Simone Dell’Elce, Emanuele Treossi, Andrea Liscio, and Vincenzo Palermo. Accurate chemical analysis of oxygenated graphene-based materials using X-ray photoelectron spectroscopy. *Carbon*, 2019.
- [41] Rakesh Arul, Reece N. Oosterbeek, John Robertson, Guangyuan Xu, Jianyong Jin, and M. Cather Simpson. The mechanism of direct laser writing of graphene features into graphene oxide films involves photoreduction and thermally assisted structural rearrangement. *Carbon*, 2016.
- [42] Abhijit Ganguly, Surbhi Sharma, Pagona Papakonstantinou, and Jeremy Hamilton. Probing the thermal deoxygenation of graphene oxide using high-resolution in situ X-ray-based spectroscopies. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011.
-

- [43] Cecilia Mattevi, Goki Eda, Stefano Agnoli, Steve Miller, K. Andre Mkhoyan, Ozgur Celik, Daniel Mastrogiiovanni, Gaetano Granozzi, Eric Carfunkel, and Manish Chhowalla. Evolution of electrical, chemical, and structural properties of transparent and conducting chemically derived graphene thin films. *Advanced Functional Materials*, 2009.
  - [44] C. J. Powell, A. Jablonski, S. Tanuma, and D. R. Penn. Effects of elastic and inelastic electron scattering on quantitative surface analyses by AES and XPS. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1994.
  - [45] Casa XPS. Basic Quantification of XPS Spectra. *Casa Software Ltd.*, 2008.
  - [46] Xiaolin Li, Hailiang Wang, Joshua T. Robinson, Hernan Sanchez, Georgi Diankov, and Hongjie Dai. Simultaneous nitrogen doping and reduction of graphene oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 2009.
  - [47] Catalina Von Bilderling. Procesamiento y análisis de imágenes AFM, 2019.
  - [48] Diana Johanna Padilla Ruieda. *Elaboración de películas nanoestructuradas de zno por rtir- pld (room temperatura infrared- pulsed láser*. PhD thesis, Universidad de Málaga, 2011.
-